



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Berechnung der Struktureigenschaften dichter Plasmen mit der Classical-Map Hypernetted Chain Approximation

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Vorgelegt von
Richard Bredow
geb. am 27.04.1984 in Rostock

Rostock, 30. September 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Ronald Redmer
Institut für Physik
Universität Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Günter Zwicknagel
Institut für Theoretische Physik
Universität Erlangen-Nürnberg

Datum der Einreichung: 30.09.2016
Datum der Verteidigung: 13.01.2017

Adresse: Universität Rostock
Institut für Physik
18059 Rostock

Tel: +49 381 498-6911
Fax: +49 381 498-6912

Internet: <http://www.physik.uni-rostock.de/>
E-Mail des Authors: richard@bredow.family

Kurzfassung

Warme dichte Materie (WDM) ist durch hohe Temperaturen und Dichten charakterisiert und für die Modellierung von astrophysikalischen Objekten wie großen Planeten und weißen Zwergen, aber auch der Trägheitsfusion von besonderem Interesse. Moderne Lasersysteme wie Freie-Elektronen-Laser (FEL) ermöglichen es, mit Hilfe der Röntgenthompsonstreuung (XRTS) akkurate Diagnostik der Struktur und Thermodynamik von WDM durchzuführen. Entsprechende Pump-Probe-Experimente werden an Einrichtungen wie LCLS, FLASH oder dem European XFEL durchgeführt. Für die Auswertung solcher Experimente können semiklassische Simulationen schnell und zuverlässig durchgeführt werden. Diese Arbeit hat zum Ziel, auf Basis der Lösung der Ornstein-Zernike-Relation (OZR) mittels der Classical-Map Hypernetted Chain Approximation (CHNC) Strukturanalysen und Rechnungen zur Thermodynamik an Elementen bis zur Ordnungszahl $Z = 13$ durchzuführen und auszuwerten, z.B. für Wasserstoff, Beryllium und Kohlenstoff.

Abstract

Warm dense matter (WDM) is characterized by high temperatures and high densities. It is of interest for modeling astrophysical objects like giant planets and white dwarfs, as well as for inertial confinement fusion experiments. Modern laser sources such as free electron laser (FEL) allow accurate X-ray Thomson scattering (XRTS) measurements as a diagnostic tool for the structure and thermodynamics of WDM. Corresponding pump-probe experiments are performed at facilities like LCLS, FLASH or the European XFEL. In order to explain the experimental results, here, fast and reliable semi-classical methods are applied. This work aims at solving the Ornstein-Zernike-Relation (OZR) using the Classical-Map Hypernetted Chain approximation (CHNC) and performing calculations on the structure and thermodynamics of light elements up to an atomic number of $Z = 13$, such as hydrogen, beryllium and carbon.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Einheitensystem	5
2.2. Vielteilchentheorie	6
2.3. BBGKY-Hierarchie	8
2.4. Strukturbeschreibung über Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor	9
2.5. Ornstein-Zernike-Relation	13
2.6. Clusterentwicklung	15
2.7. Abschlussrelationen - Hypernetted Chain Approximation	19
2.8. Warme dichte Plasmen	21
2.9. Zwei-Temperatur-Rechnungen	24
2.10. Effektive Potentiale	28
2.11. Erweiterung von HNC um den Classical-Map Ansatz	33
2.12. Thermodynamische Potentiale	37
2.13. Brücken-Funktionen	43
2.14. COMPTRA	48
3. Experimentelle Grundlagen	51
3.1. Thomsonstreuung	51
3.2. Streuparameter	53
3.3. Pump-Probe-Experimente	54
3.4. Lasertypen	56
4. Numerische Umsetzung	59
4.1. Grundlagen der Umsetzung	59
4.2. Kurzreichweitige Potentiale	61
4.3. Dämpfungsmethoden	62
4.4. Hochtemperaturstartnäherung	67
4.5. Numerische Methoden: FFT und Matrixinversion	67
4.6. Iterationsschema	70
4.7. Anpassungen für Classical-Map HNC	73

5. Ergebnisse der Arbeit	75
5.1. Grundsätzliches Verhalten von Paarverteilungsfunktionen und Struktur- faktoren	75
5.2. Vorteile von CHNC	77
5.3. Strukturdatenrechnungen	78
5.4. 2-Temperatur-Rechnungen	90
5.5. Bestimmung der Hugoniotkurve	93
6. Zusammenfassung	99
A. Anhang	103
A.1. Hugoniot-Rechnungen	103
A.2. Behandlung der Datenmengen	107
A.3. Numerische Probleme	109

Abkürzungen

AAHNC	Average-Atom Hypernetted Chain (Approximation)
BBGKY	Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon
CHNC	Classical-Map Hypernetted Chain (Approximation)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFT-MD	Dichtefunktionaltheorie-Molekulardynamik
DMC	Diffusions-Monte-Carlo
FT	Fouriertransformation
FFT	Fast-Fouriertransformation
HNC	Hypernetted Chain (Approximation)
ICF	Inertial Confinement Fusion
LCLS	Linac Coherent Light Source
MC	Monte-Carlo
NIF	National Ignition Facility, Livermore, USA
OZR	Ornstein-Zernike-Relation
PIMC	Pfadintegral-Monte-Carlo
QHNC	Quanten-Hypernetted Chain (Approximation)
QMC	Quanten-Monte-Carlo
SACLA	Spring-8 Angstrom Compact free electron LAser, Japan
SLAC	Stanford Linear Accelerator Center, Menlo Park, USA
SNL	Sandia National Laboratories, Albuquerque, USA
SVT	P. Seufferling, J. Vogel und C. Toepffer
XFEL	X-Ray Free Electron Laser
XRTS	X-Ray Thomson Scattering

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften dichter Plasmen, wobei insbesondere untersucht wird, inwieweit ein erweiterter semiklassischer Ansatz, die Classical-Map Hypernetted Chain Approximation (CHNC) [23, 98], zur Berechnung dieser Eigenschaften geeignet ist. Der Plasmazustand, früher häufig als vierter Aggregatzustand bezeichnet, beschreibt den mit 99% größten Anteil der sichtbaren Materie in unserem Universum. Definiert als Vielteilchensystem aus geladenen Teilchen, umfasst er dabei viele Größenordnungen an Teilchendichte n und Temperatur T . Vom interstellaren Raum mit $n \geq 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ bis hin zu Sternen, wie sie unsere Sonne mit $n \approx 10^{26} \text{ cm}^{-3}$ darstellt [56], werden vielfältige Materiezustände dem Plasma zugeordnet. Es ist nur folgerichtig, dass er Gegenstand umfangreicher aktueller Forschung und Entwicklung ist. Während sich die Anwendung mit modernen Displaytechniken, hochfunktionaler Oberflächen- und Werkstoffbehandlungen, medizinischer Gewebetrennung oder aber auch einfacher Leuchtstoffröhren schon weit entwickelt hat, beschäftigt sich insbesondere die Erforschung warmer, dichter Plasmen beispielsweise mit zukunftsweisenden Gebieten wie der Trägheitsfusion [4, 25, 26, 55, 83, 89, 90], denen eine hohe Bedeutung bei der Suche nach alternativen Energiequellen zugesprochen wird. Auch die Modellierung astrophysikalischer Objekte wie Sternen und Planeten [28, 61, 102] basiert in großen Teilen auf der theoretischen Erforschung von Plasmen unter extremen Bedingungen. Für die nachhaltige technische Entwicklung hat die genaue Kenntnis über strukturelle und thermodynamische Eigenschaften von Materie über einen umfangreichen Parameterbereich hinweg somit enorme Bedeutung und beschäftigt weltweit die Wissenschaft.

Diese Arbeit wird den Zustand warmer und dichter Materie von theoretischer Seite aus betrachten. Fundierte Theorien zur Beschreibung von Vielteilchensystemen [47, 65, 95] für unterschiedliche Parameter sowie die Anwendung dieser in zuverlässigen und robusten Simulationen sind notwendig für die Auswertung der mittlerweile hochgradig komplexen und aufwendigen Experimente [35, 40, 41, 78], deren Vorbereitung sowie als experimentbegleitendes Werkzeug, um ad hoc Aussagen über den Verlauf der Versuche und etwaig auftretende Probleme treffen zu können. Mit hochentwickelten Forschungseinrichtungen wie der National Ignition Facility (NIF) in Livermore (USA), dargestellt in Abbildung 1.1, der Z-Machine in den Sandia National Laboratories (SNL) in Albuquerque (USA), dem European X-Ray Free Electron Laser (XFEL) in Hamburg (Deutschland) oder dem Spring-8 Angstrom

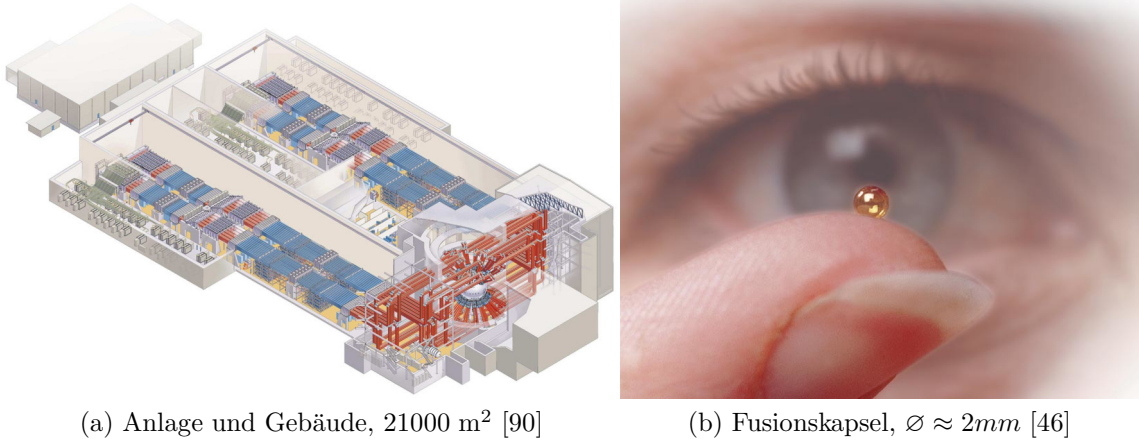
(a) Anlage und Gebäude, 21000 m² [90](b) Fusionskapsel, $\varnothing \approx 2\text{mm}$ [46]

Abbildung 1.1.: NIF in Livermore: Die 192 Laserstrahlen werden auf die Probe (b) fokussiert und komprimieren diese mit einer maximalen Energie von $E = 1,8\text{ MJ}$ pro Puls.

Compact free electron LASer (SACLA) in Japan werden Materieproben in extreme Zustände getrieben, wie sie auf der Erde nicht vorkommen. Möglichst exakte theoretische Beschreibungen lassen sich größtenteils nur numerisch sehr aufwendig simulieren, was in erster Linie dem Aspekt der Experimentbegleitung mit heutiger Rechenleistung nicht gerecht werden kann. Ein möglicher Ansatz, wie ein hohes Maß an theoretischer Genauigkeit aus den verlässlichen aber aufwendigen ab initio-Simulationen auf ein weniger leistungsforderndes Konzept übertragen werden kann, soll in dieser Arbeit vorgestellt und auf seine Zuverlässigkeit getestet werden. Während ab initio-Ansätze die Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung in einer finiten Simulationsbox anstreben und durch periodische Fortsetzung der gleichen auf das Ganze schließen, versuchen semiklassische Ansätze wie HNC und CHNC über effektive Zweiteilchenpotentiale quantenmechanische Effekte in ein klassisches Gleichungssystem zur Berechnung von Mehrteilchenkorrelationen einzubringen. Numerisch ist dieser Ansatz um Größenordnungen weniger aufwendig. Durch geschickte Wahl der Potentiale ist es dennoch möglich, einen Großteil der auftretenden Quanten- und Kopplungseffekte zu berücksichtigen, um zuverlässige Ergebnisse zur Struktur und Thermodynamik von dichten Plasmen liefern zu können.

Es gibt weitere Ansätze, die HNC mit erweiterten Methoden modifizieren, um Quanteneffekte exakter in die Rechnung einfließen zu lassen oder den Anwendungsbereich zu erweitern. Es seien hier beispielsweise Quanten-HNC (QHNC) [14–16] und Average-Atom HNC (AAHNC) [53, 116] genannt.

Die experimentelle Untersuchung von Plasmen an Anlagen wie den zuvor erwähnten basiert in der Regel darauf, Materie aus einem definiertem Ausgangszustand durch Kompression in einem Zustand teilweise stark erhöhter Dichte und Tempera-

tur zu treiben. Die Treiber können dabei beschleunigte Projektile, Implosionskapsel oder Laser sein. Bei sogenannten Pump-Probe-Experimenten wird die Probe beispielsweise mit einem optischen Laser beschossen. Die Laserparameter sind dabei so gewählt, dass ein Großteil der photonischen Energie im Elektronensystem der Probe deponiert wird, was zu einem starken Erhitzen desselben führt. Die Pulsdauer liegt in der Regel im Bereich von Nanosekunden, um zu hohe Intensitäten und daraus resultierende Schäden an der Probe zu vermeiden. Die Probe verlässt das thermodynamische Gleichgewicht, da das Ionensystem massebedingt weniger stark mit den Photonen wechselwirkt und zunächst kalt bleibt. Das System equilibriert durch Stöße zwischen Elektronen und Ionen in Pikosekunden, wobei die Gesamttemperatur stark ansteigt, die Elektronen jedoch erkalten. Von besonderem Interesse ist nun die sogenannten Röntgenthompsonstreuung (XRTS: X-Ray Thomson Scattering) [42]. Im Gegensatz zu Licht im sichtbaren Bereich sind die erhitzten Proben für Röntgenstrahlung nicht optisch dicht. Es durchdringt die Probe, wobei die Photonen durch den geringen Streuquerschnitt der Elektronen nur schwach mit diesen korrelieren. Es werden pro Laserpuls hohe Photonenzahlen im Bereich von $N_{\text{phot}} > 10^{13}$ benötigt, um ein Streubild von hinreichender Güte zu detektieren. XFELs stellen diese Brillanz zur Verfügung, was sie zu bevorzugten Diagnosewerkzeugen für Untersuchungen an warmer, dichter Materie (WDM) macht. Nach dem Erhitzen durch den optischen Laser sollen durch das Streuverhalten der Probe bei Beschuss mit einem Röntgenlaser Rückschlüsse auf die strukturellen und thermodynamischen Veränderungen der Materie gezogen werden. Dabei gilt das Interesse auch der zeitlichen Entwicklung des Systems. Durch Variieren der Verzögerung zwischen optischen und Röntgenlaser kann beobachtet werden, wie sich die Veränderungen in der Probe, insbesondere Effekte auf ultrakurzen Zeitskalen, auf das Streuverhalten auswirken. Erste erfolgreiche XRTS-Experimente wurden an der Omega Laser Facility in Rochester, USA, durchgeführt [6, 112]. Umfangreiche Untersuchungen zu Materie unter extremen Bedingungen finden zudem an der Linac Coherent Light Source (LCLS) im Stanford Linear Accelerator Center (SLAC) in Menlo Park, USA, statt.

Über die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie lassen sich Gleichungen formulieren, welche die Darstellung des Verlaufs eines solchen Stoßexperiments ermöglichen. Bei einmaligen Beschuss durch einen Treiber wird sich der Zustand der Materie entlang einer sogenannten Hugoniotkurve entwickeln. Ausgehend von den Dichten vor dem Stoß und der Stoßwelle, sowie den Geschwindigkeiten von Treiber und Stoßwelle lassen sich die Rankine-Hugoniot-Gleichungen aufstellen [128]:

$$\frac{\varrho_0}{\varrho_1} = \frac{V_1}{V_0} = 1 - \frac{u_t}{u_s} = \frac{1}{\eta} , \quad (1.0.1)$$

$$P_1 - P_0 = \varrho_0 u_p u_s , \quad (1.0.2)$$

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0)(V_0 - V_1) . \quad (1.0.3)$$

Hierbei ist ϵ_i die durch die Masse m geteilte innere Energie, V_i das Volumen und P_i der Druck. Die Lösung von (1.0.3) ergibt eine Kurve, deren Verlauf die Entwicklung eines Stoßwellenexperiments wiedergibt. Es soll wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sein, zu prüfen, inwieweit die Ergebnisse von CHNC-Rechnungen über einen weiten Parameterbereich die nötige Güte aufweisen, um eine Hugoniotkurve für aktuelle Experimente liefern zu können.

In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird die Erweiterung der HNC-Methode [119] um den Ansatz des klassischen Fluids nach Dharma-wardana und Perrot [23,98] vorgestellt. Dabei wird die theoretische Basis in Form der Ornstein-Zernike-Relation (OZR) [95] hergeleitet und erläutert, die Abschlussrelation HNC als Lösung des Gleichungssystems diskutiert und die Einführung einer theoretischen Elektronentemperatur T_{cf} auf Basis des klassischen Fluids und Quanten-Monte-Carlo (QMC) entnommenen Referenzrechnungen motiviert. Es werden zudem Modifikationen der Methode vorgestellt, die den Dichte- und Temperaturbereich erweitern können, in denen CHNC verlässliche Strukturdaten liefert. In erster Linie sind dabei die Brückenfunktionen $B(r)$ zu nennen, die starke kurzreichweitige Korrelationen beschreiben und im Bereich starker Kopplung bei hoher Dichte von Bedeutung sind. Für diese Arbeit wurde das Programm CHNC1.x entwickelt, dessen numerische Grundlagen im Detail vorgestellt werden. Untersuchungen zur Stabilitätsverbesserung der Iterationen in kritischen Parameterbereichen bei Mehrkomponentenrechnungen werden erläutert. Das Programm ermöglicht es, CHNC für Systeme mit beliebig vielen Komponenten auch im Nichtgleichgewicht anzuwenden. Es liefert somit die Möglichkeit, die zeitliche Entwicklung des Systems in einem Pump-Probe-Experiment zu beschreiben. Die Güte der Ergebnisse wird dem Vergleich mit HNC und ab initio-Methoden für verschiedene Elemente wie Wasserstoff, Beryllium, Kohlenstoff, Aluminium und Lithium und Verbindungen wie Kohlenwasserstoff unterzogen und mögliche Probleme diskutiert. Ein wesentlicher Aspekt der Arbeit ist die Berechnungen von Hugoniotkurven unter Nutzung thermodynamischer Potentiale, die sich aus mit CHNC berechneten Strukturdaten für ein breites Netz aus Stützstellen in der Dichte-Temperatur-Ebene ergeben.

Es ist Ziel dieser Arbeit, durch umfangreiche Untersuchungen an verschiedenen Materialien mit Hilfe von CHNC sowie an der Methode selbst, einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften von WDM zu liefern. Es sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie und in welchem Maße CHNC zur Vorbereitung und Auswertung aktueller Experimente zur Strukturdiagnostik an Materie unter extremen Bedingungen beitragen kann.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll es zunächst um die theoretische Basis der Arbeit gehen. Von einer allgemeinen Beschreibung von Vielteilchensystemen (VTS) ausgehend werden die nötigen Herleitungen dargestellt, die letztendlich konsistente semiklassische Rechnungen zu den Strukturen und thermodynamischen Eigenschaften von Materie unter extremen Bedingungen ermöglichen. Extreme Bedingungen heißt hier, dass insbesondere hohe Temperaturen im Bereich von $T > 1 \text{ eV}$ und Dichten über der Festkörperdichte von Interesse sind. Die in dieser Arbeit betrachteten Vielteilchensysteme befinden sich somit in einem Plasmazustand aus geladenen Teilchen. Die semiklassische Beschreibung derartiger Systeme wird im Rahmen dieser Arbeit über HNC realisiert, die eine Abschlussrelation der OZR darstellt. Ausgehend von quantentheoretischen Grundlagen soll in den nächsten Abschnitten erläutert werden, wie mit effektiven Potentialen und Referenzanalysen die Möglichkeit geschaffen werden kann, auf Basis klassischer Rechnungen quantenmechanische Phänomene näherungsweise zu berechnen. Die strukturelle und thermodynamische Beschreibung von VTS für Mehrkomponentensysteme und Zwei-Temperatur-Systeme werden eingeführt.

2.1. Einheitensystem

Für die Beschreibung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Theorien ist es sinnvoll, zunächst ein effizientes Einheitensystem zu wählen. Es ergibt sich darüber die Möglichkeit, häufig wiederkehrende Größen und analytische Strukturen durch eine geeignete Verallgemeinerung gekürzt darzustellen, um die zum Teil sehr umfangreichen Formeln in eine elegante Form zu überführen. Im folgenden wird das Heaviside-Einheitensystem genutzt, benannt nach dem britischen Mathematiker und Physiker Oliver Heaviside (1850 - 1925). Er ist bekannt für sehr effizient vereinfachte Darstellungsformen komplexer Theoriekonstrukte und führte insbesondere für die Behandlung elektromagnetischer Problemstellungen folgende Normen ein [111]:

$$2m_e = \hbar = \frac{e^2}{2} = 4\pi\epsilon_0 = 1 . \quad (2.1.1)$$

Hierbei sind m_e die Ruhemasse des Elektrons und e die Elementarladung. Die Nutzung eines solchen Einheitensystems ermöglicht die Skalierung des Wertebereichs von Rechnungen im atomaren Bereich auf numerisch sinnvolle Größenordnungen.

2.2. Vielteilchentheorie

Eine partikelgenaue Behandlung quantenmechanischer Probleme ist für Vielteilchensysteme auf Grund der Teilchenzahlen von $N > 10^{20}$ rechentechnisch nicht möglich und aufwandsbedingt auch nicht sinnvoll. Eine genaue Kenntnis der Parameter jedes Teilchens ist auch nicht nötig, um makroskopische Eigenschaften der VTS ableiten zu können. In der statistischen Physik folgt man einem Ansatz zur Reduzierung auf wenige zentrale Größen, die eine Beschreibung makroskopischer Eigenschaften auf statistisch gemittelter mikroskopischer Ebene ermöglichen. Auf diese Weise lassen sich die Problemstellungen in eine effiziente mathematische Form bringen, ohne Verlust an relevanter Information [49, 101]. Die Beschreibung eines Systems mit N Teilchen schreibt sich in der Quantenstatistik als Zustandsvektor in einem N -dimensionalen Hilbertraum

$$|\psi\rangle = |a_1, \dots, a_N\rangle . \quad (2.2.1)$$

Ein zugehöriger Satz kommutierender Einteilchen-Observablen wird durch a_1, \dots, a_N dargestellt. Die Dynamik des Systems lässt sich nun über die Schrödingergleichung darstellen,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H}_N |\psi\rangle , \quad (2.2.2)$$

wobei

$$\hat{H}_N = \sum_i^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij}(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j) \quad (2.2.3)$$

den Hamilton-Operator darstellt, die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Die geladenen Teilchen in einem Plasma unterliegen einer paarweisen Wechselwirkung, welche über das Coulomb-Potential

$$V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{e_i e_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (2.2.4)$$

beschrieben werden kann.

Mikroskopische Details eines makroskopischen Systems unterliegen Wahrscheinlichkeiten, die üblicherweise durch Erwartungswerte beschrieben werden. Mit der Wahrscheinlichkeit w , dass ein Zustand $|\psi\rangle$ vorliegt, lässt sich zunächst zweckmäßig der statistische Dichteoperator

$$\hat{\varrho} = \sum_i w_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| . \quad (2.2.5)$$

definieren, der in Anwendung auf eine Observable \hat{A}_N die Berechnung des zugehörigen Erwartungswertes ermöglicht [93]:

$$\langle A_N \rangle = \sum_i w_i \langle \psi_i | \hat{A}_N | \psi_i \rangle = \text{Tr}_N(\hat{A}_N \hat{\varrho}_N) . \quad (2.2.6)$$

Die Thermodynamik eines Systems lässt sich über die Formulierung einer Zustandssumme beschreiben. In der Gleichgewichtsthermodynamik wird zunächst von maximierter Entropie

$$S = -k_B \text{Tr}_N(\hat{\varrho}_N \ln \hat{\varrho}_N) = -k_B \langle \ln \hat{\varrho}_N \rangle \rightarrow \text{Max.} \quad (2.2.7)$$

ausgegangen [92]. Sie stellt für sich eines der fundamentalen thermodynamischen Potentiale $S(T, N, V)$ dar. Bei maximaler Entropie lässt sich der statistische Operator als

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} \exp(-\beta \hat{H}_N) \quad (2.2.8)$$

formulieren. Hierbei gilt $\beta = 1/k_B T$. Die hier eingeführte kanonische Zustandssumme ergibt sich über die Spur

$$Z_{\text{kan}} = \text{Tr}_N e^{-\beta \hat{H}_N} . \quad (2.2.9)$$

Aus ihr lässt sich direkt die freie Energie F als thermodynamisches Potential der kanonischen Gesamtheit ableiten:

$$F(T, N, V) = -k_B T \ln Z_{\text{kan}}(T, N, V) . \quad (2.2.10)$$

Auf diese Weise steht nun eine zentrale Größe des Systems zu Verfügung, die Zugriff auf weitere makroskopisch relevante Eigenschaften erlaubt. Kerngrößen wie Druck p , chemisches Potential μ , aber auch wieder die Entropie lassen sich über Differentialgleichungen ableiten:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} , \quad (2.2.11)$$

$$p(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} , \quad (2.2.12)$$

$$\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} . \quad (2.2.13)$$

2.3. BBGKY-Hierarchie

Im Folgenden sollen die Größen vorgestellt werden, die direkt in die Theorie zur konsistenten Beschreibung von Wechselwirkungen in einem N-Teilchen-System fließen. Zunächst wird der Dichteoperator in reduzierter Form dargestellt. Dazu wird der Operator in eine s-Teilchen-Darstellung überführt:

$$\hat{A}_N = \sum_{\{s\}} \hat{A}_{\{s\}} . \quad (2.3.1)$$

Für den reduzierten Dichteoperator gilt

$$\hat{\varrho}_S = \text{Tr}_{s+1\dots N} \hat{\varrho}_N , \quad (2.3.2)$$

wobei die Formulierung eines s-Teilchen-Dichteoperators nach Bogoliubov [67]

$$\hat{F}_S = V^s \hat{\varrho}_s \quad (2.3.3)$$

eine Darstellung des Erwartungswertes von s-Teilchen-Observablen in der Form

$$\langle A_N \rangle = \binom{N}{s} \frac{1}{V^s} \text{Tr}_{1\dots s} (\hat{F}_s \hat{A}_s) = \frac{n^s}{s!} \text{Tr}_{1\dots s} (\hat{F}_s \hat{A}_s) \quad (2.3.4)$$

erlaubt. Diese Relation gilt unter der Voraussetzung, dass $s \ll N$.

Für die Beschreibung der Dynamik wird zunächst eine dreiteilig aufgespaltene Darstellung des Hamilton-Operators erreicht:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_s + \hat{H}_{N-s} + \hat{V}_{s,N-s} . \quad (2.3.5)$$

Diese Terme beschreiben nun das s-Teilchen-System über \hat{H}_s , sowie das übrige System \hat{H}_{N-s} . Die Wechselwirkung zwischen diesen Systemen wird mit dem dritten Term $\hat{V}_{s,N-s}$ erfasst. Diese Einzelbeiträge berechnen sich über die bekannten Formeln

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^s \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^s \hat{V}_{ij} , \quad (2.3.6)$$

$$\hat{H}_{N-s} = \sum_{i=s+1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j=s+1}^N \hat{V}_{ij} , \quad (2.3.7)$$

$$\hat{V}_{s,N-s} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{V}_{ij} . \quad (2.3.8)$$

Mit den so erhaltenen Ausdrücken für den reduzierten Dichteoperator (2.3.2), den s-Teilchen-Dichteoperator (2.3.3), sowie den Termen für den Hamilton-Operator (2.3.5) lässt sich jetzt die von-Neumann-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_N = [\hat{H}_N, \hat{\rho}_N] \quad (2.3.9)$$

in eine Form bringen, die eine Bewegungsgleichung für die reduzierten s-Teilchen-Dichteoperatoren darstellt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{F}_s - [\hat{H}_s, \hat{F}_s] = n \operatorname{Tr}_{s+1} \left[\sum_{i=1}^N \hat{V}_{i,s+1}, \hat{F}_{s+1} \right]. \quad (2.3.10)$$

Diese Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon-Hierarchie (BBGKY-Hierarchie) [67] ist speziell für kleine s sinnvoll ($s = 1, 2, 3$). Die auftretende Kopplung von \hat{F}_s und \hat{F}_{s+1} dient als Ansatz zur Beschreibung aller auftretenden Korrelationen in einem Vielteilchensystem.

2.4. Strukturbeschreibung über Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor

Die Beschreibung der thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften von Systemen, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden sollen, lässt sich über zwei Größen realisieren, die die Auswirkungen der Korrelationen im System auf paarweise Relationen herunterbrechen. Die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ sowie der Strukturfaktor $S(k)$ ermöglichen die Darstellung der relativen Lage einzelner Partikel zueinander sowie den Einfluss der Struktur auf das Streubild des Systems. Es bietet sich daher an, zunächst diese beiden Größen herzuleiten, bevor im nächsten Kapitel mit der Einführung der OZR der Grundstein für die numerischen Werkzeuge dieser Arbeit gelegt wird.

Im Ortsraum lassen sich Struktureigenschaften von Vielteilchensystemen über die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ ausdrücken, bzw. $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ wenn keine radialsymmetrische Darstellung gewählt wird. Unter der Annahme, dass ein homogenes, isotropes System und Punktteilchen vorliegen, lässt sie sich direkt aus einer Mittelwertbildung über zwei Deltafunktionen ableiten [49]:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{n^2} \sum_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \rangle = \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n^2}. \quad (2.4.1)$$

Hierbei stellt $n = N/V$ die Teilchendichte dar. Es taucht die reduzierte 2-Teilchenverteilung $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ auf, welche im folgenden abgeleitet werden soll. Ausschreiben der kanoni-

schen Zustandssumme (2.2.9) führt zu:

$$Z_{\text{kan}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3 N} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N} . \quad (2.4.2)$$

Da das Potential V_N nicht von den Impulsen p_i abhängt, lässt sich in klassischen Systemen direkt über die Impulse abintegrieren. Mit der daraus resultierenden thermischen Wellenlänge $\lambda = \hbar/2\pi m k_B T$ und dem Konfigurationsintegral

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N} \quad (2.4.3)$$

lässt sich Z_{kan} vereinfachen zu:

$$Z_{\text{kan}} = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q_N . \quad (2.4.4)$$

Die Formulierung des Konfigurationsintegrals erlaubt jetzt eine Schreibweise für die reduzierte 2-Teilchenverteilung in der Form

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N^2}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N} , \quad (2.4.5)$$

so dass sich mit (2.4.1) die binäre Verteilungsfunktion zu

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{V^2}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \quad (2.4.6)$$

ergibt. Über sie lässt sich ausdrücken, in welchem Maß die Struktur eines Systems von einer zufälligen Verteilung abweicht. Handelt es sich um ein isotropes System, ist eine radialsymmetrische Beschreibung möglich, die nur vom Abstand $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ abhängt. Man spricht dann von einer radialen Paarverteilungsfunktion, die üblicherweise einfach durch $g(r)$ ausgedrückt wird. Für große Abstände r gilt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 . \quad (2.4.7)$$

Paarverteilungsfunktionen sind direkt mit ihren korrespondierenden statischen Strukturfaktoren $S(k)$ verbunden. Der Zusammenhang ergibt sich aus der radialsymmetrischen Fouriertransformation

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{n_a n_b} \int dr [g_{ab}(r) - 1] e^{ikr} . \quad (2.4.8)$$

Es wurde hier beispielhaft die Schreibweise für Mehrkomponentensysteme gewählt, wobei die Teilchenspezies über a und b indiziert sind. Der Strukturfaktor erweist sich

insbesondere im Zusammenhang mit Streuspektren als die anschaulichere Größe, da er mit den Intensitäten von Streuspektren in Verbindung gebracht werden kann. Für Systeme mit mehreren Komponenten lässt sich so die Interpretation aufstellen, dass der Strukturfaktor $S_{ab}(k)$ den Beitrag zu der Streuintensität liefert, welcher sich aus der Lage der Teilchen der Spezies a und b zueinander begründet. Man spricht von einem partiellen Strukturfaktor. Das gesamte Streubild ergibt sich aus dem totalen Strukturfaktor über alle Teilchensorten hinweg. Je nach Art der Strahlung, die auf das System einwirkt, muss eine passende gewichtete Summation über die partiellen Strukturfaktoren gewählt werden. Ein einfacher Ansatz wurde von Faber und Ziman [32] formuliert:

$$S^{\text{tot}}(k) = \sum_b \sum_{a \geq b} w_{ab} S_{ab}(k) . \quad (2.4.9)$$

Die Wichtung erfolgt hier zunächst über den Ansatz

$$w_{ab} = \frac{c_a c_b f_a f_b}{\langle f \rangle^2} , \quad (2.4.10)$$

der auf den partiellen Konzentrationen $c_i = n_i/n$ der einzelnen Teilchenspezies mit $n = \sum_i n_i$ und den Atomformfaktoren f_i basiert. Für letztere lassen sich verschiedene Berechnungsmethoden heranziehen, die im nächsten Absatz beschrieben werden. Ein solcher Ansatz eignet sich beispielsweise für Neutronenstreuung. Röntgenstreuung findet an der Elektronenverteilung statt, und es ergibt sich unmittelbar die Problematik, dass gebundene und ungebundene Elektronen unterschiedlich zu behandeln sind. Eine derartige Spezifizierung ergibt sich zunächst nicht direkt aus den partiellen Strukturfaktoren. Eine mögliche Lösung hat Chihara [12, 13] vorgestellt. Sie beinhaltet die Aufspaltung in drei wesentliche Streubeiträge, die auf unterschiedlichen Übergängen der Elektronen, an denen gestreut wird, basiert. Der totale Strukturfaktor für Röntgenstreuung ergibt sich somit aus

$$S_{ee}(k, \omega) = \underbrace{Z_f S_{ee}^0(k, \omega)}_{\text{Electron feature}} + \underbrace{[f_i(k) + q(k)]^2 S_{ii}(k, \omega)}_{\text{Ion feature}} + \underbrace{Z_c \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' S_c(k, \omega) S_s(k, \omega - \omega')}_{\text{Bound-free transitions}} . \quad (2.4.11)$$

Die drei Terme beschreiben die Streuung an freien Elektronen (Electron feature), die elastische Streuung an den gebundenen Elektronen in der Abschirmwolke (Ion feature), sowie Übergänge von gebundenen in freie Zustände (Bound-free transitions). Es tauchen Abhängigkeiten von ω auf, welche die Energiedifferenz zwischen einfallender gestreuter Strahlung abbilden. Gleichung (2.4.11) beschreibt somit den dynamischen, elektronischen Strukturfaktor. In Abbildung 2.1 sind die drei Terme grafisch dargestellt. Über die statischen Strukturfaktoren $S(k)$ ohne

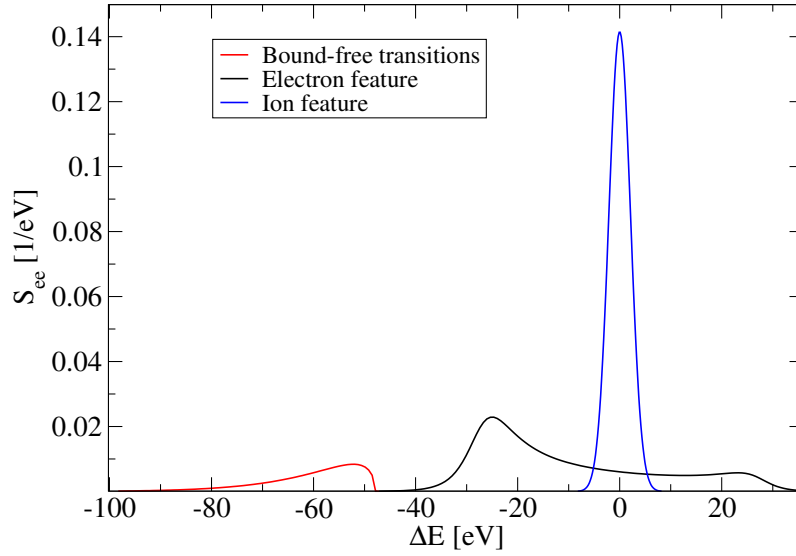


Abbildung 2.1.: Beispielspektrum für Thomsonstreuung an Kohlenstoff bei $T = 17,5 \text{ eV}$, $n_e = 2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\lambda = 1 \text{ nm}$ und $\theta = 90^\circ$ [114].

ω -Abhängigkeit erhält man keinen Zugriff auf die inelastischen Streubeiträge. Ihr Informationsgehalt beschränkt sich auf das ion feature, wobei die Relation $q(k) = \sqrt{Z} S_{ei}(k)/S_{ii}(k)$ die fouriertransformierte Dichte der Abschirmwolke darstellt. Für die Berechnung des Formfaktors $f(k)$ lassen sich neben numerischen Methoden wie Average Atom-Rechnungen und numerischen Fits [122] auch analytische Ausdrücke, z.B. in Thomas-Fermi-Näherung von Odziemczyk und Tietz [94] oder Debye-Näherung von Garvey und Green [37], oder einfache Modelle auf der Basis von 1s-Orbitalen [45] heranziehen. Mit $q(k)$, $f(k)$ und den statischen Strukturfaktoren kann nun unter Nutzung von

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4.12)$$

die spektral integrierte Streuintensität des ion features bei Streuung von Strahlung der Wellenlänge λ unter dem Winkel θ berechnet werden.

Es gibt weitere Definitionen totaler Strukturfaktoren, von denen an dieser Stelle noch ein Ansatz von Ashcroft und Langreth [3] erwähnt sei. Es wurde bereits zuvor von Neutronenstreuung gesprochen. Für die direkte Nutzung der statischen Strukturfaktoren zur Berechnung von Streuspektren ergibt sich in diesem Fall der Vorteil, dass die Streuung nur an den schweren Atomkernen erfolgt, so dass die Verteilung der Elektronen oder inelastische Streuung an Elektronen nicht relevant ist. Man kann somit einen totalen Strukturfaktor definieren, der die Ionenstrukturfaktoren nur mit den Partialkonzentrationen gewichtet summiert. Auf diese Weise

erhält man eine Fouriertransformierte der Ionenverteilung, die sich direkt mit den Streuintensitäten in Verbindungen bringen lässt.

Bei $k = 0$ besteht zudem ein direkter Zusammenhang mit der isothermen Kompressibilität κ_T . So lässt sich mit der Teilchendichte n , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T die Formel

$$S(k \rightarrow 0) = nk_B T \kappa_T \quad (2.4.13)$$

aufstellen. Bei DFT-MD Rechnungen macht man sich diese Relation zunutze, da die limitierten Boxgrößen die Berechnung des Strukturfaktors bei kleinen k einschränkt. Es lässt sich jedoch die isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_{T,N}$ bestimmen, so dass mit (2.4.13) die Berechnung von $S(0)$ möglich wird. Der Wert des statischen Strukturfaktors bei $k = 0$ beschreibt das Verhältnis der Kompressibilität des Systems zur idealen Kompressibilität. Für $S(0) = 1$ verhält sich das System demnach ideal.

2.5. Ornstein-Zernike-Relation

Im folgenden Abschnitt soll es um die Herleitung des Formalismus gehen, der für diese Arbeit genutzt wird, um aus den auftretenden Mehrteilchenkorrelationen in einem System aus geladenen Teilchen die binäre Verteilungsfunktion abzuleiten. Es lässt sich zunächst eine Aufspaltung der Korrelationsanteile in direkte und indirekte Beiträge zwischen zwei betrachteten Teilchen durchführen. Der direkte Anteil beschreibt hierbei die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Teilchen, während der indirekte Anteil all jene Korrelationen erfasst, die über die weiteren Teilchen im System vermittelt werden.

Es gibt mehrere Wege um die Herleitung der OZR [70] anzugehen. Es soll hier im großkanonischen Ensemble über die Reaktion eines Systems mit paarweisen Wechselwirkungen auf ein äusseres Potential Φ erreicht werden [30, 49]. Es wird zunächst die lokale Aktivität

$$z^*(\mathbf{r}) = \lambda^{-3} \exp\{\beta(\Phi(\mathbf{r}) - \mu)\} \quad (2.5.1)$$

eingeführt [49], so dass sich die großkanonische Zustandssumme in der Form

$$Z_{\text{GK}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i=1}^N z^*(\mathbf{r}_i) \prod_{i<j}^N \exp(-\beta V_{ij}(r_{ij})) \quad (2.5.2)$$

schreibt. Für die s-Teilchen-Phasenraumdichte ergibt sich somit

$$\varrho_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{Z_{\text{GK}}} \sum_{N \geq s} \frac{1}{(N-s)!} \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i=1}^N z^*(\mathbf{r}_i) \prod_{i < j}^N \exp(-\beta V_{ij}(r_{ij})) . \quad (2.5.3)$$

Der Ausdruck lässt sich unter Verwendung der Funktionalableitung $\frac{\delta Z_{\text{GK}}}{\delta z^*(\mathbf{r}_1)}$ [49] für den Einteilchen-Fall eines klassischen System zu

$$\varrho_1(\mathbf{r}_1) = \frac{z^*(\mathbf{r}_1)}{Z_{\text{GK}}} \frac{\delta Z_{\text{GK}}}{\delta z^*(\mathbf{r}_1)} = \frac{\delta \ln Z_{\text{GK}}}{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_1)} \quad (2.5.4)$$

vereinfachen, so dass die Wirkung des äußeren Potentials in der Form

$$\frac{\delta \varrho_1(\mathbf{r}_1)}{\delta \Phi(\mathbf{r}_2)} = -\beta \frac{\delta \varrho_1(\mathbf{r}_1)}{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_2)} = -\beta z^*(\mathbf{r}_2) \frac{\delta}{\delta z^*(\mathbf{r}_2)} \left[z^*(\mathbf{r}_1) \frac{\delta \ln Z_{\text{GK}}}{\delta z^*(\mathbf{r}_1)} \right] \quad (2.5.5)$$

geschrieben werden kann. Die Erweiterung auf zwei Teilchen führt mit (2.4.1) zu

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\delta \varrho_1(\mathbf{r}_1)}{\delta \Phi(\mathbf{r}_2)} = \varrho_1(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \varrho_1(\mathbf{r}_1) \varrho_1(\mathbf{r}_2) [g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - 1] . \quad (2.5.6)$$

Der Term in den eckigen Klammern wird als totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$ bezeichnet und beschreibt die Summe aus direktem und indirektem Korrelationsanteil.

Der direkte Anteil wird über die direkte Korrelationsfunktion $c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ausgedrückt. Für die Herleitung wird zunächst von einem wechselwirkungsfreien System ausgegangen. Die Paarverteilungsfunktion ist somit über aller Radian $g(r) = 1$, wodurch sich Gleichung (2.5.5) zu

$$\frac{\delta \varrho_1(\mathbf{r}_1)}{\delta \Phi(\mathbf{r}_2)} = -\beta \varrho_1(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.5.7)$$

vereinfacht. Um nun auf einen Ausdruck für die Definition der totalen Korrelationsfunktion zu kommen, wird auf die voranstehende Gleichung die inverse Funktionalableitung

$$\int dx' \frac{\delta u(x)}{\delta v(x')} \frac{\delta v(x')}{\delta u(x'')} = \delta(x - x'') \quad (2.5.8)$$

angewendet. Zunächst ergibt sich dadurch auf beiden Seiten einfach nur das Rezi-

proke, mit Ausnahme der Deltafunktion:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{r}_1)}{\delta\varrho_1(\mathbf{r}_2)} = -\frac{1}{\beta\varrho_1(\mathbf{r}_1)}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) . \quad (2.5.9)$$

Die Definition für die direkte Korrelationsfunktion $c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ als Größe für die paarweisen Wechselwirkungen leitet sich nun davon ab, dass der entsprechende Ausdruck addiert wird

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{r}_1)}{\delta\varrho_1(\mathbf{r}_2)} = -\frac{1}{\beta\varrho_1(\mathbf{r}_1)}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{\beta}c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) . \quad (2.5.10)$$

Soll nun die totale Korrelationsfunktion aufgestellt werden, muss der Anteil der weiteren Korrelationen im System berücksichtigt werden. Die 1914 von Leonard Ornstein und Frits Zernike entwickelte Relation verfolgt dieses Ziel nun derart, dass alle weiteren Wechselwirkungen mit Hilfe der direkten Korrelationsfunktion ausgedrückt werden. Dazu wird Ausdruck (2.5.10) mit $h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ und $c(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)$ multipliziert und die Integration über \mathbf{r}_2 ausgeführt. Nach Umformen ergibt sich nun

$$\int d\mathbf{r}_2 \varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)c(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) = -\varrho(\mathbf{r}_1)c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + \varrho(\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) , \quad (2.5.11)$$

und nach Umordnung der Indizes der bekannte Ausdruck für die OZR [95]:

$$h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \int d\mathbf{r}_3 \varrho(\mathbf{r}_3)h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)c(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) . \quad (2.5.12)$$

Neben den Ortsindizes lässt sich durch Einführung von Sortenindizes noch die Verallgemeinerung für Mehrkomponentensysteme aufstellen

$$h_{ab}(r_{12}) = c_{ab}(r_{12}) + \sum_c n_c \int dr_3 c_{ac}(r_{13})h_{cb}(r_{32}) , \quad (2.5.13)$$

wobei hier mit n_c noch die partielle Teilchendichte der entsprechenden Komponente eingeführt wird. Dieser Ausdruck (2.5.13) bildet die Basis dieser Arbeit und stellt bis heute eine der elementaren Formeln zur Berechnung von Strukturen in Plasmen, Flüssigkeiten und ähnlichen Systemen dar.

2.6. Clusterentwicklung

Mit der im letzten Abschnitt hergeleiteten OZR steht nun ein Werkzeug zur Verfügung, um die Wechselwirkungsketten in Vielteilchensystemen auf Basis verknüpfter Zweiteilchenkorrelationen zu berechnen. Eine unmittelbare Lösung dieser Integralglei-

chung ist allerdings nicht möglich. Es fehlt der Zusammenhang zwischen $c_{ab}(r)$ und $h_{ab}(r)$. Eine sehr anschauliche Methode, eine verbindende Abschlussrelation abzuleiten, stellt die Mayersche Clusterentwicklung dar. Auf Grund der Eleganz der damit möglichen Veranschaulichung von Korrelationen soll sie hier in größerem Umfang vorgestellt werden.

Ausgangspunkt ist zunächst eine Darstellung der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ nach Potenzen der Teilchendichte n [119]

$$g(r_{12}) = \exp[-\beta V(r_{12})][1 + \gamma_n(r_{12})] . \quad (2.6.1)$$

Die hierbei auftretenden Koeffizienten

$$\gamma_n(r_{12}) = \sum_{k=1}^{\infty} n^k \sum_{\text{gen. irr.}} \frac{1}{2} \int \dots \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{k+2} \prod_{i,j=1}^N f(r_{ij}) \quad (2.6.2)$$

basieren auf der Aufsummierung aller nicht weiter teilbaren (gen. irr. steht für generic irreducible) Mehrfachintegrale über die Produkte aus Mayer-Funktionen

$$f(r_{12}) = 1 - \exp\{-\beta V(r_{ij})\} , \quad (2.6.3)$$

welche der Clusterentwicklung letztendlich ihren Namen geben. Die Motivation zur Einführung der Mayerfunktionen ergibt sich aus der Integrierbarkeit. Die Clusterentwicklung basiert letztendlich auf der Auswertung des Konfigurationsintegrals (2.4.3). Das auftretende N-Teilchenpotential kann in guter Näherung als Summe von Paarwechselwirkungen aufgefasst werden, womit der Integrand des Integrals faktorisiert:

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} e^{-\beta V(r_{ij})} . \quad (2.6.4)$$

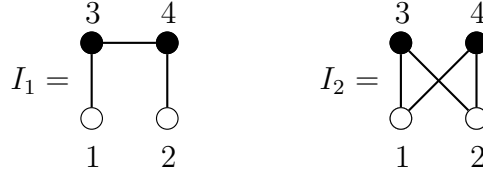
Dieser Ausdruck hat den Nachteil, dass der Integrand für große r nicht verschwindet. Mit Einführung der Mayerfunktionen ergibt sich hingegen

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} \left(1 - \exp\{-\beta V(r_{ij})\}\right) , \quad (2.6.5)$$

so dass der Integrand nur bei kleinen Abständen nicht verschwindet, da für das Potential $V(r_{ij} \rightarrow \infty) = 0$ und nur in wenigen Atomradien Abstand $V(r_{ij}) \neq 0$ gilt.

Mit Hilfe der Mayer-Funktionen und Gleichung (2.6.2) lassen sich nun anschauliche Darstellungen der Korrelationen in N-Teilchensystemen erzeugen. Für kleine N ergeben sich noch überschaubare Integrale, die aber mit steigender Teilchenzahl schnell unübersichtlich werden. Ein Vorteil der Entwicklung ist die Möglichkeit zur grafischen Darstellung mittels Diagrammtechnik [49]. Es sollen hier zunächst Gra-

phen für ein System aus vier Teilchen dargestellt werden.



Der besondere Charme dieser Darstellung besteht in dem vollen Informationsgehalt über den Integrationsweg, der sich aus beiden Graphen ablesen lässt. Die offenen Kreise stellen die Quellpunkte dar, also jene 2 Teilchen, deren indirekte Korrelationen formuliert werden sollen. Die Vermittlung der Wechselwirkung über die gefüllten Kreise ergibt sich aus den als Linien dargestellten Mayerfunktionen. Diese Feldpunkte geben somit auch die Integrationsvariablen vor. In ausgeschriebener Form entsprechen die Graphen also den Integralen

$$I_1 = \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) , \quad (2.6.6)$$

$$I_2 = \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) . \quad (2.6.7)$$

Auf diese Weise durch Mayerfunktionen verknüpfte Teilchensysteme werden als Cluster bezeichnet. Gleiche Strukturen führen stets zum gleichen Integralwert. Die beiden oben dargestellten Graphen sind in zweiter Ordnung nicht weiter teilbar. Das heißt, dass der Integralwert nicht als Summe indirekter Korrelationen niedrigerer Ordnung formuliert werden kann. Für Systeme mit sehr großer Teilchenzahl lässt sich Gleichung (2.6.2) nun so interpretieren, dass die Summe aller auftretenden Korrelationspfade im System über Clusterintegrale dargestellt wird, die aus zwei Quellpunkten und n ununterscheidbaren Feldpunkten bestehen. Die Ununterscheidbarkeit ist der zweite Aspekt des Summenindizes gen. irr. in (2.6.2). Die Darstellung von $\gamma_n(r_{12})$ bis zur zweiten Ordnung ist nachfolgend abgebildet.

$$\gamma_n = n \text{ (diagram with 1 filled and 1 open circle)} + n^2 \left[\text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \frac{1}{2} \text{diagram 4} + \frac{1}{2} \text{diagram 5} \right] + \dots$$

Man sieht, dass sich für die erste Ordnung mit nur einem weiteren Teilchen im System die Vermittlung der indirekten Korrelationen zwischen den beiden Quellpunkten nur über einen Graphen darstellen lässt. Für die höheren Ordnungen ergeben sich Systematiken [21], die im folgenden erläutert werden sollen.

Nodalgraphen

Die Nodalgraphen $N(r)$ sind ein Term der indirekten Beiträge zu den Korrelationen in der OZR. Man bezeichnet sie auch als Seriengraphen.

$$N(r_{12}) = n \int dr_3 c(r_{13})h(r_{23}) . \quad (2.6.8)$$

Es gibt einen ausgezeichneten Feldpunkt, durch den alle Pfade des Graphen verlaufen. Ohne diesen Knotenpunkt zerfällt der Graph in 2 Teile mit je nur einem Quellpunkt [72]. Im folgenden sind Nodalgraphen der ersten und zweiten Ordnung dargestellt. Parallel- oder Brückengraphen sind in erster Ordnung nicht möglich.

$$N(r) = n \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \end{array} + n^2 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \end{array} \right] + \dots$$

Parallelgraphen

Parallelgraphen unterscheiden sich von der zuvor dargestellten Form derart, dass mindestens zwei unabhängige Integralpfade zwischen den Quellpunkten vorliegen. Verbindungen zwischen den Feldpunkten beider Pfade liegen nicht vor. Daraus ergibt sich, dass man Parallelgraphen auf Produkte einfacherer Strukturen reduzieren kann. Beispielhaft sei dies hier an dem einzigen Parallelgraphen dargestellt, der in zweiter Ordnung auftritt.

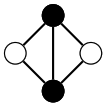
$$P(r) = \frac{1}{2}n^2 \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \end{array} + \dots , \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \qquad \qquad \circ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \end{array} = \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \qquad \bullet \end{array} * \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \qquad \bullet \end{array}$$

Es wird ersichtlich, dass sich Parallelgraphen grundsätzlich als Multiplikation von Nodalgraphen schreiben lassen. Die Abbildung zeigt die Aufspaltung der mathematischen Form:

$$\int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) = \left[\int d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \right] \left[\int d\mathbf{r}_4 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) \right] . \quad (2.6.9)$$

Brückengraphen

All jene Graphen, die sich keiner der zuvor genannten Kategorien zuordnen lassen, bezeichnet man als Brückengraphen. Sie werden auch elementare Graphen genannt. Sie unterliegen der Charakteristik, dass sie über mindestens 2 Integrationspfade zwischen den Quellpunkten verfügen, und diese an mindestens einer Stelle durch eine weitere Mayerfunktion verbrückt sind. Es werden also auch Korrelationen berücksichtigt, die zwischen den Teilchen wirken, die als Vermittler der Wechselwirkungen zwischen den beiden betrachteten Quellpunktteilchen agieren. Wie bei den Parallelgraphen gibt es in zweiter Ordnung nur ein Beispiel für Verbrückung.

$$B(r) = \frac{1}{2}n^2 \text{  + \dots$$

Mit den aus der Clusterentwicklung gewonnenen Erkenntnissen lässt sich zusammenfassen [76, 119], dass die radiale Paarverteilungsfunktion in eine Form gebracht werden kann, die nur von einem Wechselwirkungspotential sowie den Nodal- und Brückenanteilen abhängt:

$$g(r_{12}) = \exp[-\beta V(r_{12}) + N(r_{12}) + B(r_{12})] . \quad (2.6.10)$$

Diese Möglichkeit zur Darstellung von $g(r)$ bildet die Basis von HNC, eine Abschlussrelation der OZR, mit der es gelingt, einen Zusammenhang zwischen der direkten und totalen Korrelationsfunktion, $c(r)$ und $h(r)$, zu definieren. Erst wenn dies gelingt, ist es möglich, die Paarverteilungsfunktion und den statischen Strukturfaktor mit Hilfe der OZR zu berechnen.

Es gibt weitere Abschlussrelationen mit spezifischen Vor- und Nachteilen gegenüber HNC, von denen die bekanntesten ebenfalls im nächsten Abschnitt vorgestellt werden sollen.

2.7. Abschlussrelationen - Hypernetted Chain Approximation

Für die Ableitung möglicher Abschlussrelationen der OZR bietet es sich an, das Verhalten im Limes für die direkte und die totale Korrelation als Ausgangspunkt zu wählen, da beide bekannt sind. Für große Abstände geht die direkte Wechselwirkung in das Verhalten des Potentials über, während für $r = 0$ die Paarverteilungsfunktion

verschwindet. Mit $g(r) = h(r) + 1$ schreibt sich das in der Form

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} c(r_{12}) = -\beta V(r_{12}) , \quad (2.7.1)$$

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} h(r_{12}) = -1 . \quad (2.7.2)$$

Mean-Spherical-Approximation

Das zuvor besprochene Grenzverhalten lässt sich in einfacher Form durch Festlegen charakteristischer Abstände in eine Abschlussrelation übersetzen. Die sogenannte Mean-Spherical-Approximation (MSA) entspricht so einem Modell harter Kugeln mit endlichem Radius R , das vor allem bei fluiden System angewendet wird. Für $r_{12} < R$ wird das Potential als unendlich definiert, $V(r_{12} < R) = \infty$, womit sich unter Ausnutzung des zuvor beschriebenen Grenzverhaltens analytische Lösungen finden lassen.

$$c(r_{12}) = -\beta V(r_{12}) \quad \text{für } r_{12} > R \quad (2.7.3)$$

$$h(r_{12}) = -1 \quad \text{für } r_{12} \leq . \quad (2.7.4)$$

Für Fluide lässt die angenommene Näherung gute Lösungen zu, die allerdings auf kleine Dichten und schwache Wechselwirkungen beschränkt bleiben. Mit steigender Dichte und stärkeren Wechselwirkungen wird der Anteil vernachlässigter Korrelation rasch größer, was die MSA für dichte Plasmen als Abschlussrelation der OZR ausschließt.

Percus-Yevick-Approximation

Eine weitere sehr häufig verwendete Abschlussrelation ist die Percus-Yevick-Approximation (PY), deren Formulierung, wie HNC, bei der Definition der Paarverteilungsfunktion (2.6.1) über die Mayergraphen ansetzt. Ausgehend von

$$g(r_{12}) = (1 + f)(1 + N + P + B) , \quad (2.7.5)$$

wird durch Vernachlässigung der Parallel- und der Brückenanteile als Summe $(P + B) = 0$ die Näherung

$$g(r_{12}) = (1 + f)(1 + N) \quad (2.7.6)$$

eingeführt, die der HNC-Approximation schon ähnelt. Die faktorisierte direkte Korrelationsfunktion hat die Form

$$c(r_{12}) = [1 - \exp(-\beta V(r_{12}))][1 + h(r_{12})] . \quad (2.7.7)$$

Der PY-Ansatz für eine Abschlussrelation findet vor allem für die Beschreibung dichter Gase Anwendung und führt im allgemeinen zu guten Ergebnissen, wenn kurzreichweitige Potentiale vorliegen. Nimmt man zusätzlich noch harte Kugeln an, lassen sich analytische Lösungen finden [49].

Hypernetted Chain Approximation

Die Basis dieser Arbeit bildet die Abschlussrelation HNC. Sie ist von den drei vorgestellten Methoden zur Verknüpfung der direkten und der totalen Korrelationsfunktion diejenige mit der höchsten Genauigkeit bei den berücksichtigten Wechselwirkungen. In Systemen, die von Coulomb-Kräften beherrscht werden, steckt der größte Teil der auftretenden Korrelationen in den Nodalanteilen. Dies ist insbesondere für Flüssigkeiten und Gase der Fall. HNC vernachlässigt nun die Brückenanteile, so dass sich eine Paarverteilungsfunktion der Form

$$g(r_{12}) = \exp(-\beta V(r_{12}) + N(r_{12})) \quad (2.7.8)$$

ergibt. Da sie sich einfach in die totale Korrelationsfunktion $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$ umschreiben lässt, und diese unter Vernachlässigung der Parallel- und Brückenanteile direkt als Summe aus direktem und Nodalanteil geschrieben werden kann,

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + N(r_{12}) , \quad (2.7.9)$$

ergibt sich für die direkte Korrelationsfunktion

$$c(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 - \ln g(r_{12}) - \beta V(r_{12}) . \quad (2.7.10)$$

Fügt man diese Gleichung mit der Formulierung der Nodalanteile (2.6.8) zusammen, so erhält man eine geschlossene, nichtlineare Integralgleichung

$$\ln g(r_{12}) + \beta V(r_{12}) = n \int d\mathbf{r}_3 [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) - \beta V(r_{13})] (g(r_{32}) - 1) , \quad (2.7.11)$$

die die Basis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen darstellt.

2.8. Warme dichte Plasmen

Mit der vorgestellten Theorie zur Berechnung der Korrelationseigenschaften von Vielteilchensystemen mit Hilfe von semiklassischen Modellen sollen in dieser Arbeit primär dichte und warme Plasmen behandelt werden. An dieser Stelle soll deshalb noch eine allgemeine Beschreibung und Zusammenfassung von Hilfsgrößen und Parameterbereichen zur theoretischen Beschreibung derartiger Materiezustände folgen.

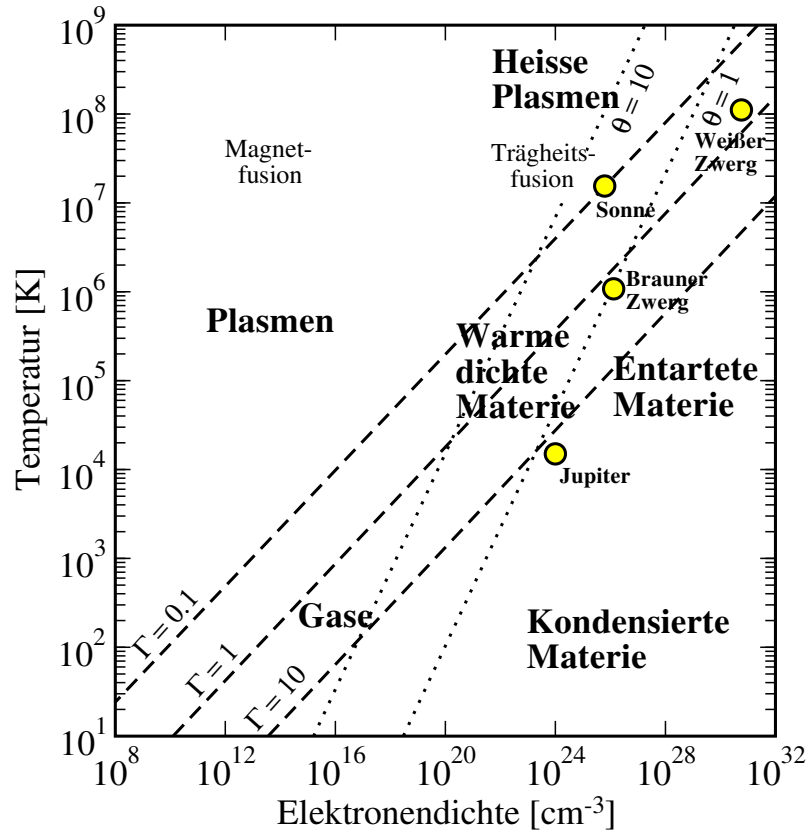


Abbildung 2.2.: Dargestellt ist ein Elektronendichte-Temperatur-Profil von Materie. Es sind zudem Bereiche benannt, die bestimmten Materiearten zugeordnet werden, wobei eine scharfe Abgrenzung keine Sinn macht. Die Übergänge sind elementabhängig und fließend. Des Weiteren sind die Parameter der Kerne einiger astrophysikalischer Objekte eingetragen. Nach [52].

Die grundlegenden Parameter, die eine Kategorisierung ermöglichen, sind gegeben durch die Teilchendichte des Systems n und der Temperatur T . Um Bezeichnungen zu vereinfachen, wird in der Regel die Elektronendichte herangezogen. Überschreitet man mit Dichte und Temperatur nun mehrere Größenordnungen, so lassen sich Bereiche finden, in denen Materie unter eben solchen Bedingungen vergleichbare Eigenschaften aufweist oder in spezifischen Objekten und Experimenten auftritt. Beispielsweise seien die Trägheitsfusion und astrophysikalische Objekte wie weiße Zwerge genannt. Die Übergänge sind dabei keineswegs scharf. Es lässt sich also keine Kategorisierung im eigentlichen Wortsinn vornehmen, sondern vielmehr eine Orientierungshilfe erstellen, die das Vorkommen von Materie unter extremen Bedingungen veranschaulicht. Abbildung 2.2 stellt eine der möglichen Systematisierungen grafisch dar.

In der Grafik sind die Verläufe zweier für die Beschreibung von Materiezuständen häufig genutzten Größen eingezeichnet. Beide setzen charakterische Energien der Teilchensysteme zueinander in Beziehung, um Aussagen über die Stärke der Korrelationen und auftretenden Quanteneffekte im System zu ermöglichen [49, 67].

Der Kopplungsparameter Γ setzt die mittlere potentielle und die mittlere kinetische Energie ins Verhältnis zueinander und nutzt dabei die Landaulänge l und den mittleren Teilchenabstand d_c . Die Landaulänge ist der Abstand, bei dem die Stärke der reinen Coulomb-Wechselwirkung der thermischen Energie entspricht.

$$l = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T}, \quad d_c = \left(\frac{3}{4\pi n_c} \right)^{1/3}, \quad \Gamma = \frac{l}{d_i} \quad (2.8.1)$$

Für eine Anwendung auf das Ionensystem gilt $c = i$. Den Kopplungsparameter kann man anschaulich so deuten, dass die Stärke des Potentials eines Teilchens am Ort des nächsten Nachbarn bewertet wird. Für $\Gamma > 1$ liegen starke Korrelationen vor, und das Plasma lässt sich nicht mehr als ideal beschreiben.

Der Entartungsparameter Θ beschreibt die Stärke der auftretenden Quanteneffekte im System. Er setzt dafür die Fermi-Energie E_F , welche dem höchsten besetzten Energieniveau bei $T = 0$ entspricht, in Relation zu der thermischen Energie $k_B T$.

$$\theta = \frac{k_B T}{E_F}, \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (2.8.2)$$

Für $\Theta < 1$ spricht man von entarteten Systemen, bei denen Quanteneffekte die Eigenschaften des Systems beeinflussen und somit nicht mehr vernachlässigt werden können. Eine klassische Behandlung bietet für entartete Materie keine hinreichende Genauigkeit. Als Beispiel für ein ideales Plasma sei mit $\Gamma \approx 0,1$ der Kern der Sonne genannt. In der Literatur wird dieser Bereich manchmal auch schon als schwach nichtideal beschrieben [60]. Als weiteres Beispiel mit $\Gamma \ll 1$ können die sehr dünnen und heißen Plasmen in Tokamak- und Stellaratorfusionsreaktoren genannt werden. Dort sollen wenige Gramm Deuterium und Tritium, magnetisch in mehreren Kubikmetern Raum eingeschlossen, bei $T \approx 10^8$ K zur Fusion gebracht werden. Der Entartungsparameter liegt im Kern der Sonne bei $\theta \approx 6$, womit sich das Plasma klassisch beschreiben lässt. Hochentartete Materie ist hingegen in weißen Zwergen zu finden.

Für die weitere Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme bietet es sich an, noch zwei weitere wichtige Größen einzuführen. Zum einen sei dies der Wigner-Seitz-Radius r_s , der es ermöglicht, eine einheitenunabhängige Dichtediagnostik von Plasmen aufzustellen. Er basiert auf der Relation des mittleren Teilchenabstands zum Bohrschen Radius a_B , womit er anschaulich einfach den mittleren Elektronenabstand in a_B angibt. Während der direkte Vergleich von Systemen unter-

schiedlicher Dichte in einer solchen Darstellung erschwert wird, kann man Aussagen zu grundsätzlichen Strukturmustern bei unterschiedlichen Dichten gut veranschaulichen, insbesondere wenn sie über einen breiten Dichtebereich erhalten bleiben:

$$r_s = \frac{d_e}{a_B}, \quad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (2.8.3)$$

Gesonderte Aufmerksamkeit soll an dieser Stelle der thermischen Wellenlänge λ gewidmet werden. Bei Vergleichen von Ergebnissen verschiedener Arbeiten führen unterschiedliche Definitionen oft zu Missverständnissen [47–50, 71]:

$$\lambda_{ab} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{ab}k_B T}}. \quad (2.8.4)$$

Die reduzierte Masse m_c berechnet sich dabei über $m_{ab} = (m_a m_b)/(m_a + m_b)$. Die hier geschriebene Definition wird in der gesamten Arbeit gültig sein, wobei in Heaviside-Einheiten im Zähler $\hbar = 1$ gilt. Insgesamt sind im Verlauf dieser Arbeit 5 weitere Definitionen der thermischen Wellenlänge aufgefallen, die sich in der Regel durch verschiedene Faktoren mit π unterscheiden.

2.9. Zwei-Temperatur-Rechnungen

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Durchführung von Rechnungen, bei denen das Elektronensystem und das Ionensystem nicht die gleiche Temperatur annehmen. Ursächlich hierfür sind zwei unterschiedliche Aspekte. Zum einen können die Partialsysteme aus schweren Teilchen und Elektronen in einem Plasma nach Lasereinwirkung unterschiedliche Temperaturen annehmen, da der Laser die Energie primär im Elektronensystem deponiert. Dieser Aufheizprozess und die Relaxation durch Abgabe der Energie an die Ionen und Wärmetransport in nicht direkt durch den Laser geheizte Bereiche finden auf unterschiedlichen Zeitskalen statt, so dass zunächst ein Nichtgleichgewicht vorliegt. Auf der anderen Seite bringt die CHNC-Näherung systembedingt die Notwendigkeit mit, die beiden Teilchensorten thermisch getrennt zu behandeln. Der Ansatz einer eingeführten klassischen Fluidtemperatur T_{cf} , welche die physikalische Temperatur der Elektronen T_e modifiziert, führt zu einem Temperaturunterschied $T_e \neq T_i$, der in jedem Fall auftreten wird, unabhängig davon, welche Temperaturen im System physikalisch vorliegen. In diesem Abschnitt soll daher eine Möglichkeit vorgestellt werden, die zwangsläufig auftretende Wechselwirkungstemperatur T_{ei} zu beschreiben, welche für Elektron-Ion-Mischterme aller Art relevant wird.

Untersuchungen von Korrelationen in Plasmen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wurden von Seufferling, Vogel und Töpfer (SVT) [109]

angestellt. Sie verfolgten dabei den Ansatz einer modifizierter OZR, die eine Definition der Wechselwirkungstemperatur in einer massengewichteten Form der Art

$$T_{ei}^{SVT} = \frac{m_e T_i + m_i T_e}{m_e + m_i} \quad (2.9.1)$$

erlauben. Die Modifizierung der OZR erfolgt dabei über Korrekturfaktoren aus Mas-serelationen in der Berechnung der totalen Korrelationsfunktion h_{ei} . Am Ende dieses Abschnitts wird diskutiert, warum dieser Ansatz nicht allgemeingültig sein kann. Es soll an dieser Stelle zunächst um die Herleitung von T_{ei} gehen, die allgemeingültig für eine unmodifizierte OZR ist und in der CHNC-Numerik dieser Arbeit angewendet wird [7].

Die Herleitung gründet sich auf einer Theorie von Fick und Schwegler [34] zur Definition des generalisierten kanonischen statistischen Operators ρ . In einem makroskopischen System, dass von einem Satz von Observablen, dem Observationslevel, beschrieben wird, definieren die Einzelhamiltonfunktionen H_ν das System und führen zu einem Auftreten von unterschiedlichen Temperaturen T_ν . Die Funktionen H_ν sind nicht als einfaches Produkt über die inneren Energie U_ν verknüpft, so dass sich ρ auch nicht als Produkt der Einzelsystembeiträge ρ_ν schreibt. Man spricht von einem unteilbaren Observationslevel. Es ergibt sich unmittelbar, dass die inneren Energie U_ν jeweils von allen Temperaturen $T_1 \dots T_\nu$ abhängen, was die Zahl der auftretenden Wärmekapazitäten erhöht. Die Gesamtteilchenzahl im System sei durch $N = N_e + N_i$ gegeben, die Energien durch:

$$H_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i<j} V_{ee}(r_i - r_j) \quad (2.9.2)$$

$$H_{ii} = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2m_i} + \sum_{k<l} V_{ii}(r_k - r_l) \quad (2.9.3)$$

$$H_{ei} = \sum_j^{N_e} \sum_k^{N_i} V_{ei}(r_j - r_k) . \quad (2.9.4)$$

Aus dieser Theorie ergibt sich die Basis der Herleitung mit der Definition des Observationslevels für ein Zweikomponentensystem durch $U_{ee} = \langle H_{ee} \rangle$, $U_{ii} = \langle H_{ii} \rangle$ und $U_{ei} = \langle H_{ei} \rangle$. Durch die Forderung nach konstanten Mittelwerten dieser drei Größen in der kanonischen Gesamtheit werden drei Lagrange-Parameter β_e , β_i und β_{ei} benötigt, welche der bekannten Relation $\beta_\nu = 1/k_B T_\nu$ gehorchen.

Mit den drei eingeführten Temperaturen soll nun über die partiellen Strukturfaktoren eine sinnvolle Formulierung der Wechselwirkungstemperatur erreicht werden. Das Konfigurationsintegral Q_N lässt sich über Mayerfunktionen $f(r)$ umformen. Mit Hilfe der Diagrammtechnik [49] lassen sich Ausdrücke für die totale Korrelations-

funktion $h(r)$ finden und die OZR aufstellen. Eine Erläuterung wurde in den Abschnitten 2.5 und 2.6 gegeben. Für ein System mit zwei Komponenten lassen sich die OZR noch in hinreichend übersichtlicher Form ausschreiben, woraus sich direkt die Strukturfaktoren ableiten:

$$S_{ee}(k) = \frac{1 - n_i c_{ii}(k)}{D(k)}, \quad S_{ei}(k) = \frac{\sqrt{n_e n_i} c_{ei}(k)}{D(k)}, \quad S_{ii}(k) = \frac{1 - n_e c_{ee}(k)}{D(k)}. \quad (2.9.5)$$

Der Term $D(k)$ wird im Folgenden von besonderer Bedeutung sein, da sich über ihn die Plausibilität für die spezielle Form von T_{ei} ergeben wird:

$$D(k) = [1 - n_e c_{ee}(k)][1 - n_i c_{ii}(k)] - [\sqrt{n_e n_i} c_{ei}(k)]^2. \quad (2.9.6)$$

Es soll zunächst eine Separation des Ausdrucks für $D(k)$ in einen kurz- und einen langreichweitigen Teil vorgenommen werden. Ausgehend vom langreichweitigen Verhalten der direkten Korrelationsfunktion im Ortsraum,

$$c_{ab}(r) \xrightarrow{r \gg 1} -\frac{\beta_{ab} e_a e_b}{r}, \quad (2.9.7)$$

das durch die Coulombwechselwirkung dominiert wird, lässt sich die Aufspaltung in einen Coulombanteil und einen kurzreichweitigen Anteil motivieren. Die Fouriertransformation führt zu

$$c_{ab}(k) = -\frac{4\pi\beta_{ab}e_a e_b}{k^2} + c_{ab}^S(k), \quad (2.9.8)$$

womit sich $D(k)$ umschreiben lässt:

$$\begin{aligned} D(k) &= \left[1 + \frac{\kappa_e^2}{k^2} - n_e c_{ee}^S(k)\right] \left[1 + \frac{\kappa_i^2}{k^2} - n_i c_{ii}^S(k)\right] - \left[\frac{\kappa_{ei}^2}{k^2} - \sqrt{n_e n_i} c_{ei}^S(k)\right]^2 \\ &= 1 + n_e n_i [c_{ei}^S(k)]^2 + \frac{\kappa_e^2 \kappa_i^2 - \kappa_{ei}^2}{k^4} \\ &\quad + \frac{\kappa_e^2 [1 - n_i c_{ii}^S(k)] + \kappa_i^2 [1 - n_e c_{ee}^S(k)] - 2\kappa_{ei}^2 \sqrt{n_e n_i} c_{ei}^S(k)}{k^2}. \end{aligned} \quad (2.9.9)$$

Die Abschirmparameter lauten

$$\kappa_e^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{k_B T_e}, \quad \kappa_i^2 = \frac{4\pi n_i e_i^2}{k_B T_i}, \quad \kappa_{ei}^2 = \frac{4\pi \sqrt{n_e n_i} e_i e}{k_B T_{ei}}, \quad (2.9.10)$$

wobei mit e_i die Ionenladung definiert wird. Für die Ladung der Elektronen wird nur e geschrieben.

Betrachtet man nun den Fall thermodynamischen Gleichgewichts, so gilt

$T = T_e = T_i = T_{ei}$, womit die Abschirmparameter der Gleichung $\kappa_e^2 \kappa_i^2 = \kappa_{ei}^4$ gehorchen. Betrachtet man jetzt die partiellen Strukturfaktoren, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Beiträge von κ , dass der $1/\kappa^4$ -Term verschwindet und sich die Strukturfaktoren bei $k = 0$ zu

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} S_{ee}(k) &= \frac{\kappa_i^2}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} \\ \lim_{k \rightarrow 0} S_{ei}(k) &= \frac{\kappa_e \kappa_i}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} \\ \lim_{k \rightarrow 0} S_{ii}(k) &= \frac{\kappa_e^2}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} \end{aligned} \quad (2.9.11)$$

ergeben. Unter der Voraussetzung, dass das System ladungsneutral vorliegt, $n_e = e_i n_i$, erhält man für die partiellen Strukturfaktoren die Relation

$$S_{ee}(0) = \sqrt{Z} S_{ei}(0) = Z S_{ii}(0) . \quad (2.9.12)$$

Bei $k = 0$ stehen die statischen Strukturfaktoren also in einem wohldefinierten Verhältnis zueinander.

Für die Herleitung der Wechselwirkungstemperatur wird nun der Nichtgleichgewichtsfall interessant. Man gehe davon aus, dass $T_e \neq T_i$, so dass der $1/\kappa^4$ -Term nicht ohne weiteres verschwindet. Geschieht dies jedoch nicht, ändert sich dadurch das Verhalten von $S_{ab}(k)$ für kleine k von $S_{ab}(k) \sim k^0$ zu $S_{ab}(k) \sim k^2$. Selbst für kleine Abweichungen von der Gleichgewichtstemperatur schlägt das Verhalten der Strukturfaktoren am Ursprung schlagartig um, was nicht physikalisch begründbar ist und ein analytischeres Verhalten am Ursprung auch bei schwachem Nichtgleichgewicht verlangt. Realisierbar wird dies, wie zuvor für den Gleichgewichtsfall bewiesen, durch eine Relation der Abschirmparameter in der Form $\kappa_e^2 \kappa_i^2 = \kappa_{ei}^4$. Definiert man die Wechselwirkungstemperatur als geometrisches Mittel der Partialtemperaturen,

$$T_{ei} = \sqrt{T_e T_i} , \quad (2.9.13)$$

so kann die Relation für alle Temperaturverhältnisse erhalten werden. In diesem Fall ergibt sich für den Grenzfall $k \rightarrow 0$ die gleiche Form, wie im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} S_{ee}(k) &= \frac{\kappa_i^2}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} \\ \lim_{k \rightarrow 0} S_{ei}(k) &= \frac{\kappa_e \kappa_i}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} \\ \lim_{k \rightarrow 0} S_{ii}(k) &= \frac{\kappa_e^2}{\kappa_e^2 + \kappa_i^2 - [\kappa_e^2 n_i c_i i^S(0) + \kappa_i^2 n_e c_{ee}^S(0) + 2\kappa_e \kappa_i \sqrt{n_e n_i c_{ei}^S(0)}]} . \end{aligned} \quad (2.9.14)$$

Für das Verhältnis der Strukturfaktoren am Ursprung, $k \rightarrow 0$, erhält man nun allerdings eine temperaturabhängige Relation:

$$S_{ee}(0) = \sqrt{Z} \sqrt{\frac{T_e}{T_i}} S_{ei}(0) = Z \frac{T_e}{T_i} S_{ii}(0) . \quad (2.9.15)$$

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass dies für unmodifizierte OZR die einzige Definition einer Wechselwirkungstemperatur ist, die im Nichtgleichgewichtsfall nicht die unphysikalische Lösung

$$S_{ee}(0) = S_{ei}(0) = S_{ii}(0) = 0 \quad (2.9.16)$$

nach sich zieht. Vielmehr erweitert sie die Relation um eine Abhängigkeit von der Temperatur der Partialsysteme.

2.10. Effektive Potentiale

Ein wesentlicher Bestandteil semiklassischer Rechnungen mit HNC und CHNC sind effektive Potentiale, welche im anschaulichen Sinne Quanteneffekte modellieren, die in dem zugrunde liegenden klassischen physikalischen Modell nicht berücksichtigt werden. Der mathematische Ansatz zur Lösung der OZR sowie die Relation selbst liefern im Verlauf der iterativen Rechnung keine neuen Erkenntnisse über wirkende Kräfte im System, veränderte Dichteverhältnisse oder Temperaturen. Alle relevanten Parameter wie Teilchendichten n_c , Temperaturen T_c , Ladungszustände Z_c sowie die Potentiale werden vor der Rechnung initialisiert. Die Rechnung selbst stellt einen iterativen Lösungsversuch einer OZR unter den definierten Bedingungen dar. Es wird somit keine physikalische Analyse des Systems betrieben, sondern eine mathematische Auswertung. Dies zieht umgehend nach sich, dass die Wahl der Potentiale einen entscheidenden Einfluss auf die Lösung hat. Es bedarf einer Strategie, die aus bekannten quantenphysikalischen Gesetzmäßigkeiten die Grundaussagen so in ein mathematisches Konstrukt umformuliert, dass bei dessen Anwendung in HNC-Rechnungen ein realistisches Ergebnis zur Struktur der Materie unter den simulierten Bedingungen erlangt wird. Natürlich ist das eine Idealvorstellung und ein vollständiges Erfassen aller Effekte über alle Parameterbereiche in einer möglichst effizienten Formel ist kaum umzusetzen. Pfadintegral-Monte-Carlo-Methoden (PIMC) bieten die Möglichkeit einer exakten Beschreibung, sind jedoch durch die zur Verfügung stehende Rechenleistung limitiert. Effiziente Umsetzungen konzentrieren sich auf den Bereich hoher Temperaturen, um die Anzahl der benötigten Schritte numerisch handhabbar zu halten. Dichtefunktionaltheorie-Molekulardynamik-Simulationen (DFT-MD) sind bis auf die Wahl des Austausch-Korrelationsfunktionals ebenfalls exakt und numerisch genügsamer als PIMC. Je nach Anwendung und Parameterbereich können die Rechenzeiten aber auch auf

heutigen Hochleistungsrechnern noch im Bereich von Tagen und Wochen liegen. Es soll nun eine Auswahl bekannter effektiver Potentiale vorgestellt und ihre Bedeutung für HNC und CHNC erläutert werden.

Debye-Potential

Ausgangspunkt für die Formulierung eines effektiven Potentials ist in Systemen geladener Teilchen das Coulombpotential

$$V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (2.10.1)$$

Die langreichweitigen Wechselwirkungen sorgen in einem Vielteilchensystem aus geladenen Teilchen für Korrelationseffekte, die beispielsweise in einer Abschirmung der Ladungen resultieren. Um ein positiv geladenes Ion sammeln sich im Mittel negative Elektronen, die die Ionenladung für Abstände ausserhalb der sogenannten Abschirmwolke gesenkt erscheinen lassen. Allgemeiner formuliert bedeutet dies, dass sich um eine Ladung q im Mittel mehr Teilchen mit entgegengesetzter Ladung befinden. Auf das gesamte System betrachtet kann das zur Folge haben, dass die abstoßenden Kräfte zwischen den Ionen weniger stark ausgeprägt sind, und sich die Ionen näher kommen können, als ihr Ladungszustand zunächst erwarten lässt. Es muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass die negativen Abschirmwolken untereinander abstoßende Kräfte entwickeln und somit diesem Effekt entgegenwirken. Je nachdem, welches Teilsystem die dominante Korrelation stellt, fällt die Annäherung der Ionen mehr oder weniger stark aus.

Das Debye-Potential wurde abgeleitet, um die Abschirmung zu berücksichtigen. Im Rahmen der Debye-Hückel-Theorie [18] wird die Strecke, nach der das Potential eines geladenen Teilches auf das $1/e$ -fache abgefallen ist, als Debye-Länge r_D bezeichnet. Sie wird unter Einführung der inversen Abschirmlänge $k = 1/r_D$ zur Linearisierung der Poisson-Gleichung berechnet [29]. Für nichtentartete Systeme gilt

$$\kappa_D^2 = 4\pi \sum_i \beta n_i q_i^2 , \quad (2.10.2)$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Das Debye-Potential stellt nun eine Modifikation des Coulomb-Potentials dar:

$$V_{ij}^{\text{Db}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} e^{-\kappa |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (2.10.3)$$

Es handelt sich um ein kurzreichweitiges Potentials, das am Ursprung divergiert. Es wird insbesondere für Einkomponentenrechnungen genutzt und lässt sich unter Nutzung von HNC und CHNC auch nicht auf mehr Komponenten anwenden. Der Grund liegt darin, dass in eine einkomponentige HNC-Rechnung die Abschirmung

künstlich, eben über ein effektives Potential, in die Rechnung gebracht werden muss, während bei der Simulationen von Elektronen und Ionen die Abschirmung Teil der Ergebnissen der HNC-Methode ist.

Kelbg-Potential

Das von Kelbg eingeführte effektive Potential [33, 62, 63] hat für HNC Rechnungen den Vorteil, dass es am Ursprung einen endlichen Wert annimmt. Dieser Effekt lässt sich als temperaturabhängige Unschärfe des Aufenthaltsorts der Teilchen interpretieren, welche einer räumlichen Ausdehnung ähnlich ist. Sie wird über die thermische Wellenlänge (2.8.4) beschrieben, welche die Halbwertsbreite der Gaußfunktion darstellt, mit der die Nichtlokalität der Teilchen mathematisch beschrieben wird [79].

Die Herleitung des Kelbg-Potentials basiert auf einer Auswertung der Slatersumme [88]

$$S^{(N)}(r_1 \dots r_N) = \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j) - \beta \sum_{i < j < k} V_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \right], \quad (2.10.4)$$

deren binärer Anteil über

$$S^{(2)}(r_1 r_2) = \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j) \right] \quad (2.10.5)$$

beschrieben werden kann [67]. Aus dieser Zwei-Teilchen-Slatersumme $S^{(2)}$ wird über Störungstheorie erster Ordnung das nach Kelbg benannte Potential

$$V_{ij}^K(r) = \frac{q_i q_j}{r} \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{r^2}{\lambda_{ij}^2} \right) \right) + \frac{\sqrt{\pi} r}{\lambda_{ij}} \left(1 - \Phi \left(\frac{r}{\lambda_{ij}} \right) \right) \right] \quad (2.10.6)$$

gewonnen. Hierbei stellt λ_{ij} die thermische Wellenlänge (2.8.4) dar. Zudem kommt die Gaußsche Fehlerfunktion

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2} \quad (2.10.7)$$

vor. Die Fehlerfunktion und der erste Klammerterm verschwinden für $r = 0$, so dass sich am Ursprung ein temperaturabhängiger Wert von

$$V_{ij}^K(0) = \frac{q_i q_j \sqrt{\pi}}{\lambda_{ij}} \quad (2.10.8)$$

einstellt. Wie zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, ist dies das Resultat der angenommenen thermischen Aufenthaltsunschärfe. Der Formulierung lässt sich entneh-

men, warum sich die abstoßende Wirkung des Potentials bei Ionen in eine Auslöschung der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ übersetzen wird, während der Wert für Elektronen endlich größer Null sein wird. Die deutlich größere Ionenmasse $m_i \gg m_e$ bewirkt eine kleinere Wellenlänge und somit eine nur schwach ausgeprägte thermische Verschmierung. Es resultiert ein stärkeres Potential für kleine r und ein Erhalten der ladungsbedingten Abstoßung. Typisch für die Paarverteilungsfunktion der Ionen $g_i(r)$ ist in der Regel ein Bereich mit $g(r) \approx 0$ für kurze Abstände zum Ursprung, was für die Elektronen meist nicht zu beobachten ist. Das Kelbg-Potential geht für große Abstände in das Coulombpotential über und entspricht diesem vollständig für sehr hohe Temperaturen $T \rightarrow \infty$.

Im folgenden Unterabschnitt über das Deutsch-Potential wird gezeigt, dass es einen zusätzlichen Term enthält, der die quantenmechanische Austauschwechselwirkung für Elektronen der gleichen Spinsorte berücksichtigt. Ein solcher Term ist von Kelbg nicht formuliert worden. Es lässt sich dennoch ein entsprechender Ausdruck aus der Entwicklung der Slatersumme ableiten [66]:

$$V_{ee}^{\text{exch}}(r) = \frac{1}{k_B T} \frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{4} e^{-r^2/\lambda_{ee}^2} \int dz \frac{\Phi(\frac{r}{\lambda_{ee}} z^{1/e})}{z(1+z)} \right\}. \quad (2.10.9)$$

Der Austauschterm $V_{ee}^{\text{exch}}(r)$ sei an dieser Stelle der Vollständigkeit halber erwähnt, wird in dieser Arbeit aber keine Anwendung finden. Am Ursprung gilt zudem der Zusammenhang $V_{ee}^{\text{exch}}(0) = -1/2 V_{ee}^{\text{K}}(0)$.

Deutsch-Potential

Das Deutsch-Potential berücksichtigt wie das zuvor beschriebene Kelbg-Potential die Ortsunschärfe und nimmt somit im Ursprung auch einen endlichen Wert an. In seiner vollständigen Formulierung gibt es zudem einen Term, der die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen gleichen Spins ideal beschreibt. Für das Elektronensystem wird dafür über

$$V_{ee}(r) = k_B T \ln 2 \exp \left[-\frac{\ln 2}{\pi} \left(\frac{r}{\lambda_{ee}} \right)^2 \right] \quad (2.10.10)$$

eine über beide Spinsorten gemittelte Näherung der Abstoßung vorgenommen [19, 20]. Die vollständige Beschreibung des Potentials hat die Form

$$V_{ij}^{\text{D}}(r) = \frac{q_i q_j}{r} \left(1 - \exp \left(-\frac{r}{\lambda_{ij}} \right) \right) + \delta_{ie} \delta_{je} k_B T \ln 2 \exp \left(-\frac{\ln 2}{\pi} \left(\frac{r}{\lambda_{ee}} \right)^2 \right) \quad (2.10.11)$$

und umfasst mit dem ersten Term der rechten Seite die thermische Verschmierung der Teilchen, während der zweite Term lediglich für das Subsystem der Elektronen

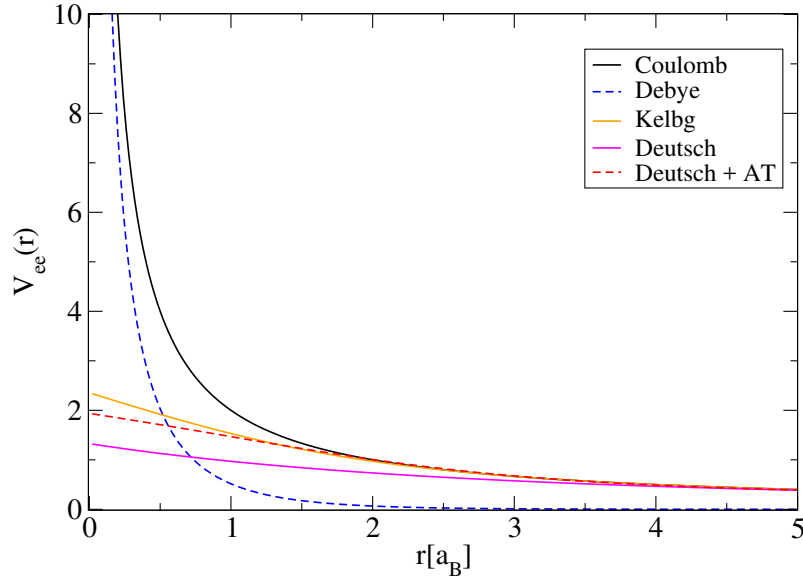


Abbildung 2.3.: Die Abbildung zeigt beispielhaft Elektron-Elektron-Potentiale V_{ee} für die in diesem Abschnitt vorgestellten effektiven Potentiale. Die Parameter sind $n_i = 1,23 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $Z = 2,2$ und $T = 12 \text{ eV}$ für ein Berylliumplasma. Die Abkürzung AT bezieht sich auf den Austauschterm des Deutsch-Potentials.

eine Rolle spielt. Das Deutsch-Potential entspricht im wesentlichen einer Auswertung der Slatersumme in Nullter Ordnung und bleibt somit unter dem Niveau der Ableitung eines effektiven Potentials nach Kelbg. Entwickelt man die Exponentialterme in einer Reihe, so lässt sich daraus der Grenzwert am Ortsursprung $r \rightarrow 0$ ableiten:

$$V_{ij}^D(r) = \frac{q_i q_j}{\lambda_{ij}} + \delta_{ie} \delta_{je} k_B T \ln 2. \quad (2.10.12)$$

Das Deutsch-Potential wird in dieser Arbeit bei den meisten HNC-Vergleichsrechnungen Anwendung finden. Ferner wird es für die Herleitung des Potentials für die Classical-Fluid-Erweiterung (CHNC) als Basis dienen. Es verhält sich wie die meisten effektiven Potentiale, welche in semiklassischen Rechnungen Anwendung finden, für große Abstände coulombartig.

Die Abbildung 2.3 zeigt die Potentiale, die in diesem Abschnitt beschrieben wurde. Als Parameter wurden Werte gewählt, wie sie in einem Experiment mit Beryllium relevant waren [78]. Auf weiterführende Rechnungen zu diesen Bedingungen und speziell für das Experiment wird im Ergebnisteil dieser Arbeit noch näher eingegangen. Die Temperatur liegt bei $T = 12 \text{ eV}$ bei einer Ionendichte von $n_i = 1,23 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Es wird eine effektive Ladung von $Z = 2,2$ angenommen. Das Debye-Potential

verhält sich wie das Coulomb-Potential am Ursprung divergent, fällt dann aber rasch und als einziges exponentiell ab. Die von der Slatersumme abgeleiteten Potentiale von Deutsch und Kelbg nehmen am Ursprung hingegen einen endlichen Wert an, der beim Kelbg-Potential am stärksten ausfällt. Es lässt sich gut die Erhöhung der Potentialstärke durch den im Deutsch-Potential eingeführten Term für die Austauschwechselwirkung erkennen, bedingt durch die Abstoßung spingleicher Elektronen. Für große Abstände gehen beiden in das Coulomb-Potential über.

2.11. Erweiterung von HNC um den Classical-Map Ansatz

HNC ist methodisch bedingt eingeschränkt, was die Berücksichtigung auftretender Quanteneffekte angeht, und nimmt durch Vernachlässigung der Brückenfunktion auch nicht alle Korrelationen mit, die in einem Vielteilchensystem auftreten. Dies macht sich insbesondere dann bemerkbar, wenn man mit den Parametern der untersuchten Plasma in stark gekoppelte und nicht-ideale Bereiche vordringt. Es lässt sich festhalten, dass HNC keine stabile Qualität der gelieferten Resultate über weite Temperatur- und Dichtebereiche liefern kann, da die vernachlässigten Einflüsse stark abhängig von T und n_e die strukturellen Eigenschaften beeinflussen. Es haben sich in den Jahrzehnten seit Einführung der HNC-Approximation verschiedene Ansätze entwickelt, die die Qualität der Ergebnisse über einen breiten Parameterbereich näher an ab initio-Rechnungen bringen sollen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich in großem Umfang mit dem Ansatz beschäftigt, den Dharma-wardana und Perrot als CHNC eingeführt haben [23, 98]. In diesem Abschnitt soll die theoretische Grundlage dieses Ansatzes vorgestellt werden.

CHNC basiert prinzipiell auf einer Anpassung der Potentiale und der Temperatur, die in die Rechnung einfließt, in der Art, dass Referenzergebnisse aus QMC-Rechnungen reproduziert werden. Der Begriff *Mapping* bedeutet in diesem Sinne die Projektion der Ergebnisse der semiklassischen HNC-Rechnung auf die ab-initio-Ergebnisse, unter den gewählten Referenzbedingungen.

Als Referenzgröße wurde durch Dharma-wardana und Perrot die Austauschkorrelationsenergie E_{xc} (exchange correlation energy) gewählt. Die physikalische Motivation dieses Ansatzes liegt in der DFT, bei der wechselwirkende Elektronen durch wechselwirkungsfreie Kohn-Sham-Teilchen ersetzt werden. Auftretende Vielteilchenwechselwirkungen werden in diesem Ansatz durch einen Austauschkorrelationsterm im Einteilchen-Kohn-Sham-Potential V_{KS} dargestellt, welches aus E_{xc} gewonnen werden kann. Der natürliche Parameter der Energie ist im klassischen Ensemble die Temperatur. Es wird daher eine Modifizierung der Temperatur eingeführt, über die die Korrelationsenergie angepasst wird. Aus der starken quadratischen Abhängigkeit

der Energie von der Temperatur leitet sich zunächst

$$T_{cf} = \sqrt{T^2 + T_q^2} \quad (2.11.1)$$

ab, wobei T hier die physikalische Temperatur des Systems angibt und T_q eine Quantentemperatur, die so gewählt wird, dass die Korrelationsenergien der HNC-Rechnung und der ab initio-Referenz übereinstimmen. Diese Modifikation der tatsächlichen Temperatur zur klassischen Fluid-Temperatur T_{cf} (classical fluid) wird ausschließlich für das Elektronensystem angewendet. Auf Grund der gegenseitigen Abhängigkeit der Potential- und der Temperaturmodifikationen von CHNC macht es an dieser Stelle Sinn, zunächst das Pauli-Austauschpotential $P(r)$ einzuführen und anschließend die Herleitung von T_{cf} weiterzuführen. Im Original wurde zunächst eine klassische Coulomb-Flüssigkeit mit zwei Sorten spin-differenzierter Elektronen in Form eines homogenen Elektronengases betrachtet. In dieser Arbeit wird stets spingemittelt gerechnet, so dass auf die Details der Zwei-Sorten-Rechnung nicht näher eingegangen werden soll. Sie sind für die Beschreibung der CHNC-Theorie auch nicht relevant. Dennoch resultiert aus dem Vorhandensein von Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung eine zusätzlich Abstoßung im Elektronensystem, die im Mittel als zusätzliches Potential in CHNC Einzug findet.

Ausgangspunkt ist ein wechselwirkungsfreies System, in dem die Paarverteilungsfunktion spingleicher Elektronen die Form

$$g_T^0(r) = 1 - F_T^2(r) \quad (2.11.2)$$

annimmt. Hierbei ist

$$F_T(r) = (6\pi^2/k_F^3) \int dk \frac{\sin(kr)}{r} \frac{k}{2\pi^2} \quad (2.11.3)$$

die Fouriertransformierte der Fermifunktion mit dem Fermi-Impuls

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (2.11.4)$$

und

$$n(k) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{e_k - \mu}{k_B T})} . \quad (2.11.5)$$

In Heaviside Einheiten gilt hierbei $e_k = k^2$ und $\mu = \mu_{id} = k_B T \ln(n\lambda^3)$. Über die HNC-Rechnung lässt sich nun durch Inversion des Iterationsprozesses aus der Paarverteilungsfunktion das zugehörige Potential ermitteln:

$$g^0(r) = \exp[-\beta P(r) + h^0(r) - c^0(r)] . \quad (2.11.6)$$

Statt mit einem Potential über die reguläre Iteration eine Paarverteilung zu bestimmen, wird dieser Prozess vor der eigentlich Rechnung einmalig zur Berechnung des Pauli-Austauschpotentials in umgekehrter Richtung angewendet. Auf diese Weise lässt sich lediglich $\beta P(r)$ ermitteln, da die Temperatur in $\beta = 1/k_B T$ auf Grund des klassischen Fluid-Ansatzes unbestimmt und nicht die physikalische Temperatur T ist. Das Potential ist langreichweitig und enthält Austauscheffekte der Fermistatistik. Mit steigender Temperatur dehnt sich der Wirkungsbereich hartkugeligartig in Größenordnungen der thermischen Wellenlänge aus.

Mit Kenntnis über den Austauschterm für das Elektronensystem soll nun das volle Potential kurz erläutert werden. In CHNC findet eine Variante des Deutsch-Potentials Anwendung,

$$V_{\text{Cou}}(r) = \frac{Z_i Z_j}{r} [1 - e^{-r/\lambda_{ij}}], \quad (2.11.7)$$

wobei der von Deutsch vorgeschlagene Term für die Austauschwechselwirkung nicht vorkommt, und die thermische Wellenlänge

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{(2m_{ij}T_{cf})^{1/2}} \quad (2.11.8)$$

bereits von der modifizierten Temperatur abhängt.

Der Abgleich der Korrelationsenergien wurde von Dharma-wardana und Perrot für Rechnungen bei $T = 0$ durchgeführt, um den dann gültigen eindeutigen, direkten Zusammenhang $T_{cf} = T_q$ nutzen zu können. Zudem sind für diesen Fall umfangreiche QMC-Ergebnisse für das homogene Elektronengas verfügbar. Die Austauschkorrelationsenergie kann aus den Paarverteilungen mit $g(r) = h(r) + 1$ über

$$E_{xc}(T_q) = \int_0^1 \frac{d\lambda}{2} \int dr \frac{4\pi r^2}{r} [h_{ii}(r, \lambda) + h_{ij}(r, \lambda)] \quad (2.11.9)$$

berechnet werden. Der Parameter λ bestimmt hierbei die Stärke der berücksichtigten Wechselwirkung ohne $P(r)$, von wechselwirkungsfrei $\lambda = 0$ bis hin zur vollen Berücksichtigung von 2.11.7 bei $\lambda = 1$. Hinreichende Genauigkeit der Integration wird dabei schon bei wenigen Punkten für λ ($5 < n < 10$) erreicht. Der zu vergleichende Wert ist genau betrachtet nur der Korrelationsanteil der Energie, E_c , der durch Subtraktion von E_x erlangt wird. Hierbei wird genutzt, dass Formel 2.11.9 für den Fall $\lambda = 0$ genau die Austauschenergie E_x liefert. Für den Vergleich der Korrelationsenergie wird T_q jetzt solange variiert, bis die Energie E_c mit dem Wert aus der gewählten Referenzrechnung bei gleicher Dichte übereinstimmt. Von Dharma-wardana und Perrot wurden Korrelationsenergien für das Elektronengas aus der Arbeit von Ortiz-Ballone [96] verwendet, die aus zwei verschiedenen MC-Simulationen stammen, Variations-Monte-Carlo (VMC) und Diffusions-Monte-Carlo (DMC). Die

Fit-Formel

$$k_B T_q = \frac{E_F}{a + b\sqrt{r_s} + c} \quad (2.11.10)$$

nutzt als Energielevel die dichteabhängige Fermi-Energie, so dass ein Vergleich mit 2.8.2 zeigt, dass der Term im Nenner auf der rechten Seite die Rolle des Kopplungsparameters einnimmt. So manipuliert der Ansatz die für das System angenommene Kopplungsstärke bis die Korrelationsenergien übereinstimmen. Die drei Fitparameter nehmen für die beiden Referenzrechnungen VMC und DMC auf Grund der leichten Abweichungen in der Korrelationsenergie unterschiedliche Werte an, die in 2.1 tabelliert sind.

Tabelle 2.1.: Fitparameter für die Bestimmung von T_q nach VMC und DMC

QMC Methode	a	b	c
DMC	1,594	-0,3160	0,0240
VMC	1,3251	-0,1779	0

Die Classical-Map Methode für die HNC-Näherung wurde somit zunächst für vollständig ionisierte Systeme bei einer thermodynamischen Temperatur von $T = 0$ eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit und mit welcher Qualität der Ergebnisse sich der Ansatz auf endliche Temperaturen und Systeme übertragen lässt, in denen auch gebundene Elektronen vorliegen.

Es gibt weitere Versuche, CHNC zu verfeinern [85, 117, 118]. Liu und Wu haben 2014 eine Variante veröffentlicht [85], bei der die Berechnung der klassischen Fluid-Temperatur T_{cf} geändert wurde. Sie wird in ihrem Ansatz ohne Umwege über eine Quantentemperatur T_q direkt über die Fitparameter des Korrelationsenergieabgleichs ermittelt. Die Begründung erfolgt darüber, dass nach Formel (2.11.1) zwar $T_{cf} \rightarrow T$ für $T \rightarrow \infty$ gilt und die Korrelationsenergien für $T = 0$ gut an die QMC-Rechnungen angepasst wurden, bei endlichen Temperaturen die Korrelationsenergien aber keine gute Übereinstimmung mehr liefern. Es wurde eine neue, direkte und temperaturabhängige Fitformel erstellt,

$$T_{cf} = \frac{1}{a(T) + b(T)\sqrt{r_s} + c(T)r_s}, \quad (2.11.11)$$

welche die klassische Fluid-Temperatur ohne den quadratischen Zusammenhang (2.11.1) in Abhängigkeit von der physikalischen Temperatur T bestimmt. Die Bedingungen für $T \rightarrow \infty$, sowie die Reproduktion der Korrelationsenergien bei $T = 0$, wurden als feste Vorgabe erhalten. In Erweiterung wurden jedoch Korrelationsenergien bei endlichen Temperaturen ebenfalls in den Fit aufgenommen. Auf diese Weise

wurden folgende Parameter erlangt:

$$\begin{aligned} a(T) &= 4772,126 T^2 e^{-5,13\sqrt{T}} + 1/(T + 0,627) \\ b(T) &= (-201,552 T^2 - 0,316)e^{-2,687 T} \\ c(T) &= (21,96 T^2 + 0,024)e^{-2,7 T} \end{aligned} \quad (2.11.12)$$

Dieser Ansatz führt für Mehrkomponentenrechnungen in dem Parameterbereich, der in dieser Arbeit von Interesse ist, zu einer deutlich erhöhten numerischen Instabilität und wird deswegen nicht weiter verfolgt.

2.12. Thermodynamische Potentiale

Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Analyse, inwieweit sich CHNC eignet, um Daten zu der inneren Energie U und dem Druck p über einen hinreichend großen Parameterbereich zu erlangen, um Hugoniot-Rechnungen durchzuführen. XRTS-Experimente, die Materie in stark komprimierten Zuständen untersuchen, eignen sich für das Aufstellen von Druck-Dichte-Profilen, um zu ermitteln, welchem Druckverlauf die durch starke Lasereinwirkung initiierten Stoßwellen innerhalb der Probe folgen. Von theoretischer Seite aus lassen sich Energie U und Druck p über eine Auswertung der Paarverteilungsfunktion oder des Strukturfaktors erlangen. Der Kern der Rechnung ist dabei die Integration über das Produkt aus Paarverteilungsfunktion $g(r)$ und Potential $V(r)$ bzw. Strukturfaktor $S(k)$ und $V(k)$.

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \sum_a n_a k_B T + 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 V_{ab}(r) g_{ab}(r) , \quad (2.12.1)$$

$$p = \sum_a n_a k_B T + \frac{2}{3}\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^3 \frac{\partial V_{ab}(r)}{\partial r} g_{ab}(r) ,$$

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{3}{2} \sum_a n_a k_B T + \frac{1}{\pi} \sum_{ab} \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b (S_{ab}(k) - \delta_{ab}) , \\ p &= \sum_a n_a k_B T + \frac{1}{3\pi} \sum_a b \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b (S_{ab}(k) - \delta_{ab}) . \end{aligned} \quad (2.12.2)$$

Hierbei gibt der erste Term auf der rechten Seite den Idealanteil an, während der zweite Term dem Korrelationsanteil entspricht. Angegeben sind die Formulierungen unter Nutzung der strukturspezifischen Größen im Ortsraum und im Impulsraum. Für letzteren Fall wurde eine Schreibweise gewählt, die direkt den nach Kürzen übrig bleibenden Ausdruck des Potentials im k -Raum angibt, um Missverständnisse zu vermeiden. Dabei geben n_a die Teilchendichten der Partialsysteme an, Z den Ionisationsgrad und T die Temperatur. Hier und im folgenden soll zudem die Ladung

einer Komponente a als e_a beschrieben werden.

Auf Grund zahlreicher ungenauer Publikationen zu diesem Thema, die nicht eindeutige oder vollständig richtige Formen dieser Rechnungen angeben, soll an dieser Stelle eine Herleitung der Formeln folgen. Zudem werden sie für den Debye-Hückel-Grenzfall angewendet, woraus sich die Richtigkeit der aufgestellten Formeln bestätigen lässt. Es geht dabei hauptsächlich um die Formulierungen im k -Raum. Die Berechnung von Druck und innerer Energie unter Nutzung der Paarverteilungsfunktion wird fast ausnahmslos mit den oben angegebenen Formeln (2.12.1) vorgenommen. Es soll daher zunächst ein kurzer Beweis folgen, der die Ausdrücke (2.12.1) bestätigt. Es wird dafür die Debye-Hückel-Form [18] für das Potential $V(r)$ und die Paarverteilungsfunktion genutzt:

$$V(r) = \frac{e_a e_b}{r} e^{-\kappa r}, \quad (2.12.3)$$

$$g(r) = -\frac{e_a e_b}{k_B T} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.12.4)$$

Für den Debye-Hückel-Grenzfall lässt sich der Korrelationsanteil der inneren Energie in der Form

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = -k_B T \frac{\kappa^3}{8\pi} \quad (2.12.5)$$

schreiben. Ausgehend von dem Ausdruck für den nicht-idealen Anteil der inneren Energie in (2.12.1)

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 V_{ab}(r) g_{ab}(r) \quad (2.12.6)$$

wird für die Paarverteilungsfunktion der Ausdruck (2.12.4) und für das Potential die reine Coulomb-Wechselwirkung genutzt:

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 \left(\frac{e_a e_b}{r} \right) \left(-\frac{e_a e_b}{k_B T} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right). \quad (2.12.7)$$

Nach Kürzen und Umstellen ergibt sich

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = -2\pi \sum_{ab} \frac{(e_a e_b)^2}{k_B T} n_a n_b \int dr e^{-\kappa r} = -\frac{2\pi}{\kappa} \sum_{ab} \frac{e_a^2 n_a e_b^2 n_b}{k_B T}. \quad (2.12.8)$$

Unter Berücksichtigung von

$$\kappa^2 = \sum_a \frac{4\pi n_a e_a^2}{k_B T} \quad (2.12.9)$$

und einer Erweiterung mit $(k_B T)/(16\pi^2)$ kann die Summe als κ^4 zusammengefasst werden:

$$\frac{U_{\text{korrr}}}{V} = -\frac{2\pi}{\kappa} \underbrace{\sum_{ab} \frac{e_a^2 n_a e_b^2 n_b}{k_B T}}_{=k_B T \kappa^4 / 8\pi^2} = -k_B T \frac{\kappa^3}{8\pi}. \quad (2.12.10)$$

Dies ist der bekannte Ausdruck für die innere Energie nach Debye-Hückel (2.12.5). Die Herleitung eignet sich gut um die Doppelzählung der Abschirmung aufzuzeigen, welche auftritt, wenn sowohl das Potential als auch die Paarverteilungsfunktion den entsprechenden $e^{-\kappa r}$ -Term enthalten. Setzt man in (2.12.7) das Debye-Potential ein, statt mit einer Coulomb-Wechselwirkung zu rechnen, wird sich nach Kürzen und Umstellen ein Term $e^{-2\kappa r}$ ergeben. Dies hat nach der Integration die Folge, dass $1/2\kappa$ übrig bleibt, was sich letztendlich in eine Halbierung des Endergebnisses in der Form $U/V = -k_B T \kappa^3 / 16\pi$ übersetzt. Das Ergebnis wäre um den Faktor $1/2$ falsch.

Es soll der Vollständigkeit halber die Beweisrechnung für den Druck folgen. Die Rechnung verläuft ähnlich, so dass sie in verkürzter Form ausgeführt wird. Der Ausdruck für den Druck p in (2.12.1) ergibt nach Einsetzen der Coulomb-Wechselwirkung und der Paarverteilungsfunktion (2.12.4) für den Korrelationsanteil

$$p_{\text{korrr}} = \frac{2}{3}\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^3 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{e_a e_b}{r} \right) \right] \left(-\frac{e_a e_b}{k_B T} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right). \quad (2.12.11)$$

Nach Ableiten, Kürzen und Umstellen erhält man

$$p_{\text{korrr}} = \frac{2}{3}\pi \sum_{ab} \frac{(e_a e_b)^2}{k_B T} n_a n_b \int_0^\infty dr e^{-\kappa r}, \quad (2.12.12)$$

so dass

$$p_{\text{korrr}} = \frac{2\pi}{3\kappa} \sum_{ab} \frac{e_a^2 n_a e_b^2 n_b}{k_B T} = k_B T \frac{\kappa^3}{24\pi}, \quad (2.12.13)$$

was dem korrekten Resultat für den Korrelationsdruck nach Debye-Hückel entspricht.

Ausgehend von den nunmehr bestätigten Formeln zur Berechnung von Druck und innerer Energie im Ortsraum sollen im folgenden zunächst die Formeln in den Impulsraum umgeschrieben werden und anschließend in knapper Form auf Korrektheit geprüft werden. Mit der inneren Energie beginnend, wird in dem Korrelationsterm

(2.12.6) unter Ausnutzung der Neutralität der Ladungen $g(r)$ mit $h(r)$ ersetzt:

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 V_{ab}(r) h_{ab}(r) . \quad (2.12.14)$$

Obwohl für den Zusammenhang zwischen der totalen Korrelationsfunktion und der Paarverteilungsfunktion eigentlich $h(r) = g(r) - 1$ gilt, kann das direkte Umschreiben angewendet werden, da sich nach Berücksichtigung der Vorzeichen der Ladungen von Elektronen und Ionen im Mehrkomponentensystem durch die Summation ein Auslöschen der 1-Terme ergibt. Es sei an dieser Stelle kurz erwähnt, dass diese Behandlung von $g(r)$ für eine numerische Umsetzung der Berechnungen von p und U essentiell ist, da andernfalls die Integration ins Unendliche läuft. Es soll nun die Überführung in den Impulsraum durch Fouriertransformation vorgenommen werden:

$$\frac{U}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 \frac{e_a e_b}{r} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{ab}(k) . \quad (2.12.15)$$

Die vorliegende dreidimensionale Radialsymmetrie der Strukturgrößen erlaubt es, die Fouriertransformation in die Form

$$\frac{U}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^2 \frac{e_a e_b}{r} \frac{1}{2\pi^2 r} \int dk k \sin(kr) h_{ab}(k) \quad (2.12.16)$$

zu bringen. Ordnet man die Integrationen zweckmäßig um und kürzt die Radien, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{U}{V} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dk \frac{e_a e_b}{2\pi^2} h_{ab}(k) k \int dr \sin(kr), \quad (2.12.17)$$

wobei sich das hintere Integral direkt mit

$$\left[-\frac{1}{k} \cos(kr) \right]_0^\infty = \frac{1}{k} \quad (2.12.18)$$

ausrechnen lässt. Schreibt man die totale Korrelationsfunktion im Impulsraum $h(k)$ in den Strukturfaktor um,

$$h(k) = (1/\sqrt{n_a n_b})(S_{ab}(k) - \delta_{ab}) , \quad (2.12.19)$$

führt die Rechnung zum Endergebnis

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{\pi} \sum_{ab} \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b (S_{ab}(k) - \delta_{ab}) , \quad (2.12.20)$$

welches vorerst ohne Beweis als Ausdruck für die innere Energie in Abhängigkeit von dem Strukturfaktor angenommen wird. Es soll nun noch der Druck in den Impulsraum umgerechnet werden, bevor die Beweise folgen.

Der Korrelationsterm des Drucks in (2.12.1) wird, wie zuvor für die innere Energie beschrieben, mit dem Austausch von $g(r)$ durch $h(r)$ umgeschrieben:

$$p_{korr} = \frac{2}{3}\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r^3 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{e_a e_b}{3} \right) \right] h_{ab}(r) . \quad (2.12.21)$$

Ausführen der Ableitung führt nach Kürzen und Umstellen zu dem Ausdruck

$$p_{korr} = -\frac{2}{3}\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r e_a e_b h_{ab}(r) , \quad (2.12.22)$$

auf welchen die dreidimensionale radialsymmetrische Fouriertransformation angewendet wird:

$$p_{korr} = -\frac{2}{3}\pi \sum_{ab} n_a n_b \int dr r e_a e_b \frac{1}{2\pi^2 r} \int dk h_{ab}(k) k \sin(kr) . \quad (2.12.23)$$

Analog zu (2.12.17) wird die Integration zweckmäßig umgestellt, so dass mit (2.12.18) und (2.12.19) die Berechnung des Drucks im Impulsraum die Form

$$p_{korr} = -\frac{1}{3\pi} \sum_{ab} \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b (S_{ab}(k) - \delta_{ab}) \quad (2.12.24)$$

annimmt. Die Motivation einer Berechnung der Größen p und U im Impulsraum liegt in einer möglichen höheren numerischen Stabilität und Genauigkeit gegenüber Rechnungen im Ortsraum. Zum Tragen kommt dieser Vorteil jedoch hauptsächlich in Parameterbereichen, die extreme Formen der Paarverteilungsfunktionen nach sich ziehen, was sich insbesondere in sehr steilen Anstiegen im Bereich $r \rightarrow 0$ äussert. Eine Erläuterung dieses Phänomens wird in Kapitel 4 folgen. In der Literatur lassen sich häufig ungenaue Angaben dazu finden, welcher Art die verwendete Formeln im Detail sind, mit denen Druck und innere Energie aus dem Strukturfaktor berechnet werden. Aus diesem Grund soll hier als Abschluss auch die Beweisführung nach Debye-Hückel im Impulsraum stehen.

Die Paarverteilungsfunktion nach Debye-Hückel lautet im Impulsraum

$$g(k) = -\frac{4\pi}{k_B T} \frac{e_a e_b}{k^2 + \kappa^2} \quad (2.12.25)$$

und soll hier ohne Beweis als gegeben angenommen werden. Der Korrelationsterm der inneren Energie im Impulsraum (2.12.20) kann unter Umkehr von (2.12.19) und

der Rücksubstitution $h(r) = g(r)$ rasch wieder in eine Form gebracht werden, die direkt das Einsetzen der Paarverteilungsfunktion $g(k)$ ermöglicht,

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = \frac{1}{\pi} \sum_{ab} \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b g_{ab}(k) \quad (2.12.26)$$

so dass die Integration in

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = \frac{1}{\pi} \sum_{ab} \sqrt{n_a n_b} \int dk e_a e_b \left(\frac{4\pi e_a^2 e_b^2}{k_B T} \frac{1}{k^2 + \kappa^2} \right) \quad (2.12.27)$$

unter Nutzung von

$$\int_0^\infty dk \frac{1}{k^2 + \kappa^2} = \left[\frac{\arctan(k/\kappa)}{\kappa} \right]_0^\infty = \frac{\pi}{2\kappa} \quad (2.12.28)$$

das Ergebnis

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = -\frac{2\pi}{\kappa} \sum_{ab} \frac{1}{k_B T} n_a e_a^2 n_b e_b^2 \quad (2.12.29)$$

liefert. Es wird, wie schon bei den Beweisführungen im Ortsraum, mit $k_B T/16\pi^2$ erweitert und die Definition für κ^2 (2.12.9) genutzt, um voranstehende Formel nach

$$\frac{U_{\text{kor}}}{V} = -k_B T \frac{\kappa^3}{8\pi} \quad (2.12.30)$$

aufzulösen. Somit liefert die Impulsraumformel für die innere Energie das gleiche Ergebnis, welches sich im Ortsraum ergibt. Ein Vergleich mit der Formel für den Druck p zeigt, dass in der gewählten Schreibweise lediglich ein Unterschied im Vorfaktor vorliegt, so dass man, den Faktor berücksichtigend, in einer analogen Rechnung auch für den Druck das richtige Ergebnis erhält, das hier nur kurz angegeben werden soll:

$$p_{\text{kor}} = \frac{k_B T}{24\pi} \kappa^3. \quad (2.12.31)$$

Die für die Berechnung des Drucks und der inneren Energie angegebenen Formeln (2.12.1) und (2.12.2) konnten in diesem Unterkapitel bestätigt werden. Die spezifische Nutzung der analytisch bekannten Debye-Hückel-Ergebnisse schränkt die Allgemeinheit der Aussage nicht ein.

2.13. Brücken-Funktionen

HNC wird in dieser Arbeit als eine Methode vorgestellt, welche die totale Korrelationsfunktion $h(k)$ unter Vernachlässigung der sogenannten Brückenfunktionen $B(r)$ mit der direkten Korrelationsfunktion $c(r)$ verbindet, um eine Abschlussrelation für die OZR zu erlangen [119]. Der große Vorteil dieses Ansatzes liegt in seiner Einfachheit, was die hohe numerische Effizienz von HNC- und CHNC-Rechnungen überhaupt erst ermöglicht. Dennoch ergeben sich aus der Vernachlässigung der Brückenanteile Einflüsse auf die berechneten Strukturinformationen, die insbesondere bei stark korrelierten Systemen zu Abweichungen führen können, die bei Vergleichen mit ab initio-Rechnungen oder auch experimentelle Daten auftreten. Der Grund dafür liegt in den starken, kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die durch Fehlen der Brückenterme nicht in die Berechnungen einfließen.

Es soll zunächst eine kurze Analyse der Wechselwirkungen vorgenommen werden, welche in $B(r)$ enthalten sind. In dem Kapitel zu den Mayerschen Clusterfunktionen wurde anschaulich dargestellt, dass es bei der Visualisierung der Vielteilchenwechselwirkungen sogenannte Nodalterme und Parallelterme gibt, welche bei der Formulierung der Korrelationswege zwischen zwei Teilchen zwar weitere Teilchen berücksichtigen, aber dennoch nur direkte Korrelationen zwischen den beiden betrachteten Quellteilchen und den weiteren beteiligten Teilchen darstellen. Letztere sollen im folgenden einer anschaulichen Vereinfachung halber Vermittlerteilchen genannt werden. Die Brückengraphen enthalten nun Wechselwirkungen, die ausschließlich zwischen den Vermittlerteilchen auftreten. Bedenkt man nun, dass die Stärke der Wechselwirkungen mit $1/r$ abnimmt, wird deutlich, warum diese Terme hauptsächlich die kurzreichweitigen Korrelationen enthalten. Für kleine r ist der Betrag der Brückenfunktion in der Größenordnung der Korrelationen zwischen den Quell- und den Vermittlerteilchen. Erhöht sich nun entweder die Distanz zu den Quellteilchen oder die Brückenlänge, so verliert der entsprechende Term an Gewicht gegenüber dem korrespondierenden Nodalterm $N(r)$, welcher sich nur durch die fehlende Brücke unterscheidet. Die Korrelation wird in diesem Fall durch $N(r)$ hinreichend stark berücksichtigt.

Insbesondere sehr dichte Systeme oder solche mit starken kurzreichweitigen Strukturmerkmalen verlangen also nach einer Berücksichtigung der Brückenterme $B(r)$, um mit guter Qualität über die OZR beschrieben werden zu können. Dies steht nicht im Widerspruch zu dem HNC-Ansatz, der wie erläutert genau diese Terme vernachlässigt. Es geht dabei immer um die dynamische Berücksichtigung der entsprechenden Anteile. Während der Iteration wird der Nodalanteil in jedem Lauf neu bestimmt um letztendlich den Ausdruck zu erhalten, der den gegebenen Parametern unter Verwendung des gegebenen Potentials bei Lösung der OZR genügt. Verwendet man nun einen statischen Brückenterm, so stellt er lediglich eine weitere Einschränkung der Lösung dar und bleibt während des gesamten Iterationsprozesses konstant. In diesem Abschnitt sollen nachfolgend verschiedene Ansätze zur Formu-

lierung von Brückentermen $B(r)$ vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit für Rechnungen genutzt wurden.

Für die Nutzung einer Brückenfunktion in HNC- und CHNC-Rechnungen wird zunächst die Abschlussrelation erweitert, so dass die Formulierung

$$c(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 - \ln g(r_{12}) - \beta V(r_{12}) - B(r) \quad (2.13.1)$$

den entsprechenden, konstanten Zusatz der verbrückten Korrelationswege $B(r)$ enthält. Einen frühen Ansatz zur Bestimmung dieses Terms lieferten Rosenfeld und Ashcroft 1979 [104]. Er basiert auf dem Modell harter Kugeln mit Radius σ und wurde für Einkomponentenplasmen entwickelt. Als relevanten Bereich, in dem endliche Werte für $B(r)$ berücksichtigt werden müssen, wird der Abstand bis zum ersten Maximum der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ hervorgehoben. Die Brückenfunktion selbst wird über

$$B(r) = g(r) - 1 - C(r) - H(r) \quad (2.13.2)$$

definiert, wobei sich die Größen auf der rechten Seite auf den Bereich $r < \sigma$ beschränken und über parametrisierte Näherungen bestimmt sind. Mit dem relativen Abstand $x = r/\sigma$ wird für $x \leq 1$ die kerninnere totale Korrelationsfunktion als Entwicklung zur Basis x mit

$$H(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (2.13.3)$$

angegeben. Analoge Ausdrücke gibt es auch für $g(r)$ und $C(r)$, wobei die jeweiligen Parameter a_i aus den thermodynamischen Funktionen für harte Kugeln gewonnen werden können. Eine Verallgemeinerung dieses Ansatzes hat Lado [77] vorgenommen.

Eine weitere Brückenfunktion, welche ursprünglich für Einkomponentensysteme entwickelt und in dieser Arbeit auf ihre Anwendbarkeit für Mehrkomponentensysteme analysiert wurde, basiert auf einem Ansatz von Iyetomi [57]. Die Art der Herleitung des Ausdrucks für $B(r)$ kann als Prototyp für die Extraktion von Brückentermen aus ab initio-Rechnungen angesehen werden, deren Ergebnisse man als in hohem Maße vollständig bezüglich der berücksichtigten Korrelationen ansieht. Die durch Iyetomi vorgeschlagene Herangehensweise stützt sich auf MC-Rechnungen flüssiger Systeme bei vier hohen Kopplungsparameter im Bereich von $\Gamma = 10 - 160$. Es wird allgemein angenommen, dass die Relevanz der Brückenterme ab Kopplungen von $\Gamma = 20$ so stark zunimmt, dass eine Vernachlässigung der verbrückten Korrelationspfade die Qualität der Paarverteilungsfunktionen und insbesondere Strukturfaktoren deutlich mindert. Die Paarverteilungsfunktionen der MC-Rechnungen wurden anschließend in drei Phasen ausgewertet, um den Brückenterm zu gewinnen. Es soll

an dieser Stelle noch einmal in Erinnerung gerufen werden, dass bei Kenntnis der Paarverteilungsfunktion

$$g(r) = \exp[-\beta V(r) + h(r) - c(r) + B(r)] \quad (2.13.4)$$

unter Kenntnis von $N(r) = h(r) - c(r)$ die Brückenfunktion $B(r)$ entnommen werden kann, wenn man das HNC-Iterationsschema unter Nutzung eines effektiven Potentials $V(r)$ umkehrt. Es wird ersichtlich, dass auf diese Weise potentialspezifische, nicht allgemeine Brückenterme ermittelt werden können. Aus Konsistenzgründen haben Iyetomi et al. daher eine Methode angewendet, die auf der mathematischen Analyse der Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ in bekannten Grenzfällen und Entwicklungen basiert. Für die MC-Rechnungen wurden Systeme mit 1024 Partikeln in kubischen Zellen der Kantenlänge $L = 16,2d_i$ verwendet, welche durch periodische Randbedingungen kombiniert werden. Hierbei entspricht d_i dem mittleren Teilchenabstand (2.8.1). Daraus ergibt sich eine Begrenzung der extrahierten Paarverteilungsfunktionen auf endlichen Längen $0 < r < L/2$. Die exakten Grenzbedingungen auf kurzen Distanzen und Summenregeln für den Strukturfaktor $S(k)$ wurden für die Extrapolation der Daten genutzt. Die Analyse des kurzreichweitigen Verhaltens konnte mit Hilfe des Abschirmpotentials

$$\beta H(r) = \frac{\Gamma}{r/d_i} + \ln g(r) \quad (2.13.5)$$

vorgenommen werden. Es formuliert coulombsche Abschirmung in Abhängigkeit der Paarverteilungsfunktion und macht bei einem Vergleich mit (2.13.4) ersichtlich, dass es einem Brückenterm schon ähnelt. Das Abschirmpotential lässt sich auf kurzen Distanzen in einer Reihe von Potenzen der Form $x^2 = (r/d_i^2)$ entwickeln,

$$\beta H(r) = h_o - h_1 x^2 + h_2 x^4 + \dots, \quad (2.13.6)$$

wobei $h_1 = \Gamma/4$ dominiert. Durch Kombination der ermittelten Bedingungen für kurze Distanzen mit den Ergebnissen der vier MC-Rechnungen konnte eine allgemeine Fitformel in Abhängigkeit von Γ aufgestellt werden, auf deren genaue Angabe an dieser Stelle verzichtet werden soll. Sie kann in [57] nachgelesen werden.

Die Extrapolation der Paarverteilungsfunktion für große Abstände, welche bei einer MC-Rechnung auf Grund der begrenzten Boxgröße nicht direkt zur Verfügung steht, wurde im Impulsraum durchgeführt. Langreichweitiges Verhalten übersetzt sich nach einer Fouriertransformation in den Bereich kleiner k -Werte. Es wurde die Summenregel für die Kompressibilität,

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \left(\frac{k_D^2}{k^2} + \frac{\kappa_0}{\kappa} \right)^{-1} \quad (2.13.7)$$

genutzt, um mit ihrer Hilfe, der bekannten Umrechnungen zwischen $g(r)$ und $S(k)$ und der Bedingung, dass $g(r)$ für sehr große Abstände gegen 1 geht, die Paarverteilungsfunktion über die Grenzen der kubischen Zellen hinaus zu extrapolieren. Der Ausdruck $k_D = (4\pi n Z^2 / k_B T)^{1/2}$ entspricht hierbei der Debye-Wellenzahl, $\kappa = (\partial n / \partial P)_T / n$ und $\kappa_0 = 1 / n k_B T$ den isothermen Kompressibilitäten des Einkomponentensystems und des entsprechenden idealen Gases.

Die noch fehlende direkte Korrelation wird nun aus den aufgestellten Strukturfaktoren ebenfalls im Impulsraum nach der OZR über

$$nc(k) = 1 - \frac{1}{S(k)} \quad (2.13.8)$$

berechnet. Mit $h(r) = g(r) - 1$ lautet die Formel zur Berechnung des Brückenterms

$$B(r) = \beta H(r) - h(r) + c(r) , \quad (2.13.9)$$

in die letztendlich die Ergebnisse der MC-Paarverteilungsfunktion mit den Extrapolationen und Fits auf Basis der beschriebenen Grenzbedingungen einfließen. Es bleibt bei dieser Vorgehensweise zu bedenken, dass die Qualität des Ergebnisses von Fits auf zwei Ebenen abhängt. Zum einen muss die Einschränkung der Langreichweitigkeit durch die begrenzte Boxgröße überwunden werden, und zum anderen wurden bei lediglich vier unterschiedlichen Kopplungsparametern Referenzrechnungen durchgeführt, über die ein allgemeiner Fit in Abhängigkeit von Γ gelegt werden musste. Zudem wurde die Brückenfunktion $B(r)$ für ein Einkomponentensystem ermittelt.

Eine Erweiterung des Ansatzes von Iyetomi et al. wurde durch Daughton et al. umgesetzt [17]. Der Hauptaspekt war dabei die Annahme, dass die kurzreichweitigen Korrelationen der Brückenterme insbesondere davon abhängig sind, wie stark die Abschirmung im System wirkt. So skaliert die neuformulierte Funktion $B(r)$ direkt mit einem Faktor, der die Abschirmlänge enthält. Es wird damit ersichtlich, dass auch diese Herangehensweise wieder primär auf Yukawa-Systeme zugeschnitten ist, in denen für eine Komponente die Abschirmung vorbestimmt über das Potential in die Rechnung einfließt. Es kann an dieser Stelle vorwegnehmend zusammengefasst werden, dass bisher fast ausschließlich Brückenterme formuliert wurden, die entweder direkt über einkomponentige Referenzrechnungen extrahiert wurden, oder deren analytischer Ansatz auf ein System mit nur einer Komponente aufbaut. Für mehrkomponentige HNC- und CHNC-Rechnungen, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, ergibt sich ein doppelter Nachteil, der insbesondere an dem durch Daughton erweiterten Iyetomi-Ansatz ersichtlich wird. Durch eine vor Beginn der Rechnung festgesetzte Abschirmung bleibt diese über den Iterationsprozess konstant und kann nicht dynamisch aus einer konsistenten Behandlung der

Wechselwirkung von Elektronen und Ionen berücksichtigt werden. Brückenterme, welche direkt in Abhängigkeit zur Abschirmung stehen, können in Mehrkomponentenrechnungen womöglich die Bestimmung der Nodalterme konterkarieren, wenn man die ermittelte Abschirmung des vorherigen Iterationsschritts dynamisch durch den Brückenterm mitnimmt.

Daughton et al. schlagen eine Skalierung der Brückenterme in der Form

$$B(r) = B_{OCP}(\Gamma, r) \exp\left(-\frac{\kappa^2}{4}\right) \quad (2.13.10)$$

vor. Der Ausdruck $B_{OCP}(\Gamma, r)$ bezieht sich auf die Brückenfunktion, wie sie Iyetomi et al. berechnet haben. Hintergrund der Skalierung ist die Annahme, dass mit steigender Abschirmung die Wirkung der Brückenterme auf das System reduziert werden muss. Die Formel (2.13.10) wurde durch Vergleich der Paarverteilungsfunktionen mit Referenzrechnungen aus Molekulardynamik-Simulationen für unterschiedliche Kopplungsstärken ermittelt. Für vier unterschiedliche Kopplungsstärken und Abschirmlängen wurden MD- und HNC-Rechnungen verglichen, wobei die HNC-Näherung für die drei Fälle ohne Brückenterm, mit Brückenterm nach Iyetomi und mit modifizierten Iyetomi-Brückenterm durchgeführt wurde. Die Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen, dass die HNC-Rechnungen ohne Brückenfunktion die auftretenden Extrema in den Paarverteilungsfunktionen unterschätzen, während die Erweiterung nach Iyetomi sie überschätzt. Daughton haben die Skalierung des Brückenterm so angepasst, dass mit $\exp(-\kappa^2/4)$ als Faktor der Brückenterm hinreichend an die Abschirmstärke angepasst wurde, um das MD-Ergebnis zu reproduzieren. Um die Genauigkeit der Skalierung weiter zu optimieren, wurde die Skalierung zudem über den Vergleich des Drucks und der inneren Energie bestätigt.

Von Kin-Chue Ng stammt ein weiterer Ansatz zur Formulierung eines Brückenterms [91], welcher in dieser Arbeit untersucht wurde. Die Argumentation zur Struktur der Funktion $B(r)$ leitet sich in diesem Fall von der Debye-Hückel-Näherung der direkten Korrelationsfunktion ab, welche mit

$$C(r) = -\frac{\Gamma}{r} \quad (2.13.11)$$

eine simple Form annimmt. Ng schlägt vor, diese Darstellung nur um einen Faktor γ zu erweitern, was zu der Brückenfunktion

$$B(r) = -\gamma \frac{\Gamma}{r} \quad (2.13.12)$$

führt. Das γ ist hierbei ein zu bestimmender Vorfaktor. Durch Abgleich mit Refe-

renzrechnungen auf Basis von MC wurde bestimmt, dass

$$\gamma = 0,6 \operatorname{erf}(0,024 \Gamma) \quad (2.13.13)$$

die beste Übereinstimmung der Paarverteilungsfunktionen und thermodynamischen Größen liefert. Auf diese Weise wurde eine für Einkomponentensysteme im betrachteten Parameterbereich zuverlässige Brückenfunktion abgeleitet, die ihre besten Ergebnisse im Kopplungsbereich von $0 \leq \Gamma \leq 160$ liefert.

2.14. COMPTRA

Für die Nutzung von CHNC für Mehrkomponentenrechnungen ist als wesentlicher Eingabeparameter die Verteilung der Ionisationsstufen wichtig, sofern eine Komponente in mehreren Ionensorten vorkommen kann. In Abhängigkeit von Dichte und Temperatur wird sich die relative Häufigkeit der einzelnen Ladungszustände ändern, was von HNC oder CHNC selbst nicht errechnet werden kann. Für jede Komponente ist es nötig, die Ladung, die Ionenmasse und die Partialdichte anzugeben. Zum Erlangen verlässlicher Plasmazusammensetzungen wurde das Programm COMPTRA genutzt, das hier mit Verweis auf die Originalarbeiten der Entwickler [74, 75] kurz vorgestellt werden soll.

Das Programmpaket COMPTRA ist in Fortran geschrieben und ermöglicht die Berechnung der Zusammensetzung sowie der Transportkoeffizienten von Plasmen, die nur partiell ionisiert sind. Die theoretische Grundlage liefert das chemische Bild, in dem elektronische Bindungszustände in Gruppen zusammengefasst werden und nicht, wie im physikalischen Bild, die unabhängige Berechnung aller Kerne und Elektronen im Sinne einer Lösung der Schrödingergleichung erfordert. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts mit minimierter freier Energie werden für ein solches System gekoppelte Massenwirkungsgesetze gelöst, die sogenannten Saha-Gleichungen. Sie wurden um Parameter erweitert um Korrekturen für bekannte Einflüsse mitzunehmen. Ausgehend von den chemischen Reaktionen im Gleichgewicht



$$\mu_{Z-1} = \mu_Z + \mu_e + E_{\text{ion}}^{(Z)}, \quad (2.14.2)$$

zwischen den Ionen des Systems I^{Z+} und den Elektronen e , wird das chemische Potential in einen idealen (id) und einen wechselwirkenden (int) Term zerlegt, $\mu = \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{int}}$. Für die schweren Teilchen der Masse m_Z wird der Idealterm klassisch über

$$\beta \mu_Z^{\text{id}} = \ln(n_Z \lambda_Z^3 / g_Z) \quad (2.14.3)$$

definiert. Es ergibt sich für die Gleichungen des gekoppelten MWG somit:

$$n_{Z-1} = \frac{g_{Z-1} n_Z}{g_Z} \exp \left[\beta \left(\mu_e^{\text{id} + E_{\text{ion}}^{(Z)} + \Delta \mu_Z} \right) \right] . \quad (2.14.4)$$

Für die Spinfaktoren g_Z findet die Hundsche Regel Anwendung. Es soll im System Ladungsneutralität vorliegen, $n_e = \sum_Z Z n_Z$. Die gekoppelten Gleichungen werden nun bezüglich der Partialdichten n_Z der einzelnen Ionensorten I^{Z+} für bestimmte Temperaturen und Teilchendichten ausgewertet. Die angesprochenen Korrekturen werden durch den Term

$$\Delta \mu_Z = \mu_Z^{\text{int}} + \mu_e^{\text{int}} + \mu_{Z-1}^{\text{int}} \quad (2.14.5)$$

ausgedrückt. Zwischen geladenen Teilchen werden Coulombkräfte angenommen, die über Padé bestimmt sind. Für die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen oder Ionen mit den Atomen wird aus dem zweiten Virialkoeffizienten ein Polarisations-term bestimmt. Im Bereich sehr hoher Dichten kommt ein Modell harter Kugeln zum Einsatz, so dass die Zusammensetzung von Plasmen für einen sehr breiten Dichte- und Temperaturbereich bestimmt werden kann.

Die Anwendung des Programmpakets COMPTRA auf Metallplasmen und Edelgase lassen sich in [59, 64, 108] sowie [36, 129] nachlesen.

3. Experimentelle Grundlagen

Nachdem die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit ausführlich dargestellt wurden, soll es in diesem Kapitel um den experimentellen Blick auf warme, dichte Materie gehen. Unter Ausnutzung der HNC-Approximation und der Modifikation nach dem Modell klassischer Fluide (CHNC) können Struktureigenschaften von Materie unter Bedingungen simuliert werden, wie sie auf der Erde nicht direkt zu beobachten sind. Es soll auf den folgenden Seiten somit um Experimente gehen, die auf verschiedene Arten Festkörper und Fluide in Zustände zwingen, wie sie beispielsweise in astrophysikalischen Objekten wie große Planeten und Sternen vorkommen. Ziel solcher Untersuchungen ist es, umfangreiche Materialforschung zu betreiben, die Schlüsselemente wie beispielsweise Aluminium, Beryllium, Kohlenstoff oder Wasserstoff und Verbindungen wie Kohlenwasserstoff in ihren Eigenschaften und Zuständen über einen sehr breiten Dichte- und Temperaturbereich beschreibt. Die gewonnenen Erkenntnisse finden umfangreiche Anwendung, auf theoretischer Seite beispielsweise in der Modellierung der inneren Struktur von Planeten, sowie auch in der Fusionsforschung [83, 84]. So hat sich unter den gewonnenen Erkenntnissen der letzten Jahre bei der Suche nach einem geeigneten Ablatormaterial für die Trägheitsfusionsexperimente am NIF der Fokus von Beryllium auf Kohlenwasserstoffverbindungen verlagert.

3.1. Thomsonstreuung

Für die experimentelle Untersuchung von Materialeigenschaften bietet sich der gezielte Beschuss einer Probe mit einem Laser an. Insbesondere wenn es um innere Struktureigenschaften geht, geben die uns heute zur Verfügung stehenden Lasertechnologien ein mächtiges Werkzeug an die Hand, das es ermöglicht, Materie innerhalb eines sehr breiten Parameterbereichs bezüglich Dichte und Temperatur zu untersuchen [110]. Von verdünnten Systemen, die bei einem Bruchteil ihrer Festkörperdichte untersucht werden, bis hin zu stark komprimierten Proben sind bei prinzipiell allen Temperaturen Experimente vorstellbar [27, 35, 41, 73, 78, 86, 120].

Der grundsätzliche Ablauf solcher Experimente kann dabei in der Regel auf ein wiederkehrendes Schema heruntergebrochen werden. Das zu untersuchende Material muss zunächst in den Zustand versetzt werden, bei dem die Struktureigenschaften untersucht werden sollen. Ist dieser erreicht wird durch den gezielten Beschuss mit einem Laser zum Beispiel ein Streuspektrum erzeugt, das mit Detektoren aufge-

nommen wird. Aus diesem erhofft man sich, Rückschlüsse auf die strukturellen und thermodynamischen Bedingungen in der Probe ziehen zu können. Die Fragestellung, der man dabei nachgeht, lautet: Welcher spektrale Anteil des eingestrahnten Laserlichts kommt unter welchem Winkel in welcher Intensität bei einem Detektor an?

Warme und dichte Materie, wie sie in dieser Arbeit von theoretischer Seite aus untersucht wird, kann grob in einen Elektronendichtebereich von $n_e \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und höher angesiedelt werden, für welchen sich insbesondere Röntgenstreuung eignet [51]. Der Grund liegt darin, dass diese Materie für Licht im sichtbaren Bereich undurchlässig ist. Röntgenstrahlung durchdringt die Probe, jedoch mit kleinem Streuquerschnitt σ_T als Maß für die Korrelation zwischen einstrahlenden Photonen und den Elektronen. Für eine hinreichende Streustatistik werden somit hohe Photonenzahlen $N_{\text{phot}} > 10^{23}$ in einem Laserpuls benötigt, was eine hohe Brillanz der Laserquelle fordert. Alternativ besteht die Möglichkeit, über mehrere Pulse mit geringerer Photonenzahl zu kumulieren.

Die Laser-Materie-Wechselwirkung [39, 56, 58] lässt sich über die Plasmafrequenz ω_P beschreiben. Dabei handelt es sich um die Kreisfrequenz, mit der die Elektronendichte um die mittlere Dichte oszilliert. Zu verstehen ist diese Schwingung mit der Trägheit der Elektronen, die in einem stabilen Elektronengas verhindert, dass Elektronen durch die auftretende Coulombkraft die homogene Ladungsverteilung wieder einnehmen, sobald sie sie einmal verlassen. Die Trägheit führt bei wirkender rücktreibender Kraft zu einem periodischen Überspringen. Sie ist ausschließlich von der Elektronendichte abhängig und nimmt in Heaviside-Einheiten die Form

$$\omega_P = \sqrt{16\pi n_e} \quad (3.1.1)$$

an. Einfallende Strahlung der Frequenz $\omega_L < \omega_P$ kann annähernd vollständig reflektiert und absorbiert werden, da sich in dem Elektronensystem eine Oszillation mit der Laserfrequenz ω_L einstellen kann. Laser und Elektronen koppeln somit resonant, was zu Reflexion und Absorption führt. Der Laser dringt bis zu der sogenannten Skin-Tiefe $l = c/\omega_P$ in das Material ein und bewirkt durch die Wechselwirkung mit dem elektronischen System ein Aufheizen sowie Ionisation. Der Beschuss der Probe mit einer entsprechenden Frequenz ω_L ermöglicht es somit, die Bedingungen herzustellen, unter denen das Streuverhalten untersucht werden soll. Liegt die Frequenz des Lasers über der Plasmafrequenz, $\omega_L > \omega_P$, so kann das Elektronensystem nicht hinreichend schnell auf die Strahlung reagieren, und sie durchdringt die Probe fast ohne Energieübertrag. Damit eignet es sich für den eigentlichen Streuprozess. Für die Diagnostik dichter Plasmen ist somit insbesondere die Röntgenstreuung von Bedeutung [42].

Die Kopplung des Streulasers mit dem Elektronensystem berechnet sich im klas-

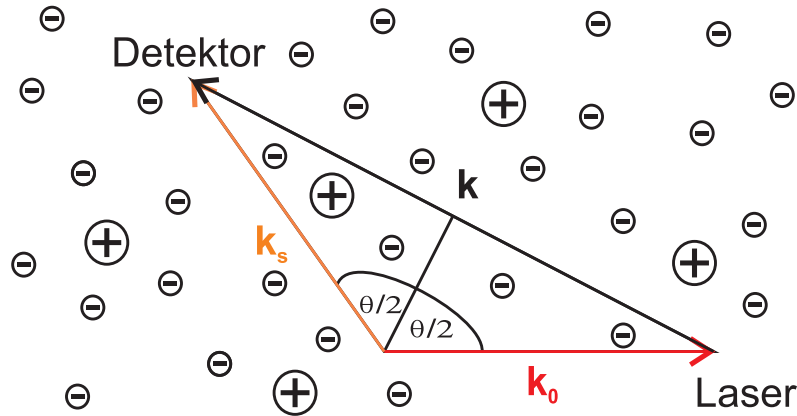


Abbildung 3.1.: Die Abbildung zeigt schematisch den Vorgang eines Streuprozesses von Licht an Materie. In Rot ist hier der eingehende Laser mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k}_0 , in Orange das gestreute Licht \mathbf{k}_s dargestellt.

sischen Fall für ein Elektron über den Thomson-Streuquerschnitt [56,58]:

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_e^2 . \quad (3.1.2)$$

In Vielteilchensystemen müssen die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden, so dass für den differentiellen Streuquerschnitt ein Zusammenhang mit dem dynamischen Strukturfaktor besteht:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sigma_T \frac{k_s}{k_0} S(k, \omega) . \quad (3.1.3)$$

Der Strukturfaktor $S(k, \omega)$ lässt sich aus der Chihara-Formal (2.4.11) gewinnen und kann für den Fall $\omega = 0$ mit CHNC berechnet werden.

3.2. Streuparameter

Als direkter Streuparameter wird in der Regel $\alpha = 1/k\lambda_D$ verstanden. Diese dimensionslose Größe setzt Abschirmlänge λ_D und Laserwellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ in Relation und ermöglicht so eine Zuordnung der vorliegenden Streuart. Nimmt er einen Wert $\alpha < 1$ an, so wird von nicht-kollektiver Streuung gesprochen. In diesem Fall ist die einstrahlende Wellenlänge kleiner als der Bereich abschirmender Elektronen um ein Ion, so dass diese einzeln aufgelöst werden. Für einen Wert $\alpha > 1$ wird kollektive Streuung angenommen. Die Wellenlänge liegt im Bereich der Größe der Abschirmwolke, so dass der Streuprozess sensitiv für die kollektive Schwingung der korrelierten Elektronen wird. Die Oszillation der Elektronen um die Ionen wird als Plasmon be-

zeichnet.

Von weiterem Interesse ist zudem der Zusammenhang zwischen Streuwinkel σ und dem Betrag des Wellenzahlvektors \mathbf{k} . Er kann geometrisch hergeleitet werden und nimmt für die einfallende Wellenlänge λ und den Streuwinkel θ die Form

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2 \quad (3.2.1)$$

an. Der Ausdruck (3.2.1) erlaubt es, für berechnete statische Strukturfaktoren direkt den Bereich $S(k)$ zu ermitteln, der für ein vorliegendes Experiment von Relevanz ist. Abbildung 3.1 bieten eine grafische Veranschaulichung der Relation.

3.3. Pump-Probe-Experimente

Eine typische Art von Experimenten, bei denen Materie mit Lasern geheizt und untersucht wird, sind Pump-Probe-Experimente. Sie erlauben insbesondere eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Probensystems nach dem Aufheizen, zum Beispiel durch einen Heizlaser. Das Grundprinzip basiert darauf, dass eine Verzögerung zwischen aufheizendem Pumplaser und dem Streulaser vorliegt. Durch Variieren des zeitlichen Abstands Δt kann auf diese Weise das thermische Relaxationsverhalten des Materials, die Propagation der Schockwelle im System und weitere Phänomene auf ultrakurzen Zeitskalen über das Streubild aufgelöst werden. Die Probe wird zunächst mit einem Laserpuls im optischen oder Röntgenbereich erhitzt (Pumplaser), auf den nach Δt der Probelaser (aus dem Englischen: to probe) im Röntgenbereich folgt. Der Pumplaser deponiert den Großteil seiner Energie im Elektronensystem, was ein thermodynamisches Nichtgleichgewicht erzeugt. Ein Teil der Elektronen kann durch die aufgenommene Energie von der Probenoberfläche ablatiert werden. Das Ionensystem nimmt durch Elektron-Ion-Stöße einen Teil der thermischen Energie auf, so dass auf Zeitskalen von Pikosekunden wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht angestrebt wird. Durch Elektron-Elektron-Stöße kommt es zudem zu einem Wärmetransport in umliegende, nicht direkt oder nicht intensiv durch den Laser geheizte Bereiche. Das rasche Aufheizen im Laserfokus kann durch Ablationsdruck zur Ausbildung einer schockverdichteten Materialfront führen, die durch die Probe propagiert. Diese Prozesse bewirken Veränderungen des Streubilds am Detektor, das durch Mittelung über alle Streuprozesse in der Probe entsteht. Die Dichtegradienten sowie die Aufheiz- und Kühlprozesse beeinflussen die inhomogen über die Probe verteilten Streubeiträge, was durch Änderung von Δt zeitlich aufgelöst werden kann. In der Regel fährt man den zeitlichen Abstand zwischen Pump- und Probelaser von $\Delta t = 0$ bis einige Pikosekunden durch.

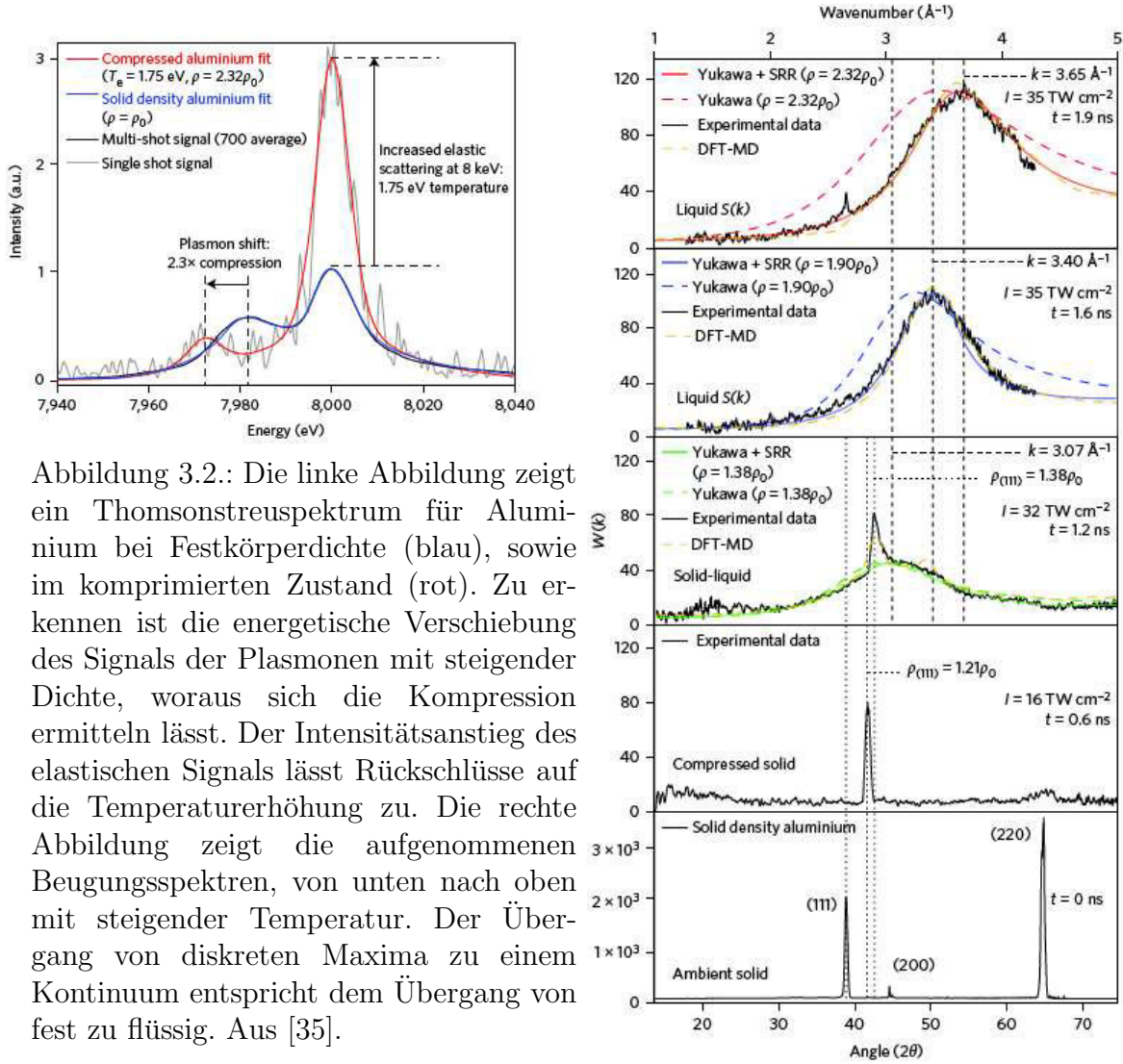


Abbildung 3.2.: Die linke Abbildung zeigt ein Thomsonstreuungsspektrum für Aluminium bei Festkörperdichte (blau), sowie im komprimierten Zustand (rot). Zu erkennen ist die energetische Verschiebung des Signals der Plasmonen mit steigender Dichte, woraus sich die Kompression ermitteln lässt. Der Intensitätsanstieg des elastischen Signals lässt Rückschlüsse auf die Temperaturerhöhung zu. Die rechte Abbildung zeigt die aufgenommenen Beugungsspektren, von unten nach oben mit steigender Temperatur. Der Übergang von diskreten Maxima zu einem Kontinuum entspricht dem Übergang von fest zu flüssig. Aus [35].

In Abbildung 3.2 sind die Ergebnisse eines Experiments dargestellt, dass am LCLS an Aluminium durchgeführt wurde [35]. Dabei wurden $50 \mu\text{m}$ dünne, mit Parylene überzogene Aluminiumfolien zunächst mit zwei optischen Lasern geheizt. Durch den Ablationsdruck des Parylenes sind in den Aluminiumproben Schockwellen ausgelöst worden, die durch das Material propagierten. Die zeitliche Entwicklung des Systems wurde dann mit der Röntgenstrahlung von $E_0 = 8 \text{ keV}$ Photonenenergie des FELs aufgenommen. Die rechte Seite von Abbildung 3.2 zeigt das XRTS-Spektrum, wobei die Plasmonen in hoher Qualität aufgenommen werden konnten. Dargestellt ist die Streuintensität über die Energie (siehe Abb. 2.1) für unkomprimiertes und komprimiertes Aluminium. Aus der Vergrößerung der Energieverschiebung der Plasmonen lässt sich auf eine Kompression um den Faktor $\rho_1/\rho_0 = 2,3$ schließen. Bei einer

Energie von $E = 8 \text{ keV}$ liegt die Streuintensität des elastischen Streubeitrags. Die Relation der Intensitäten dieses Beitrags lässt Rückschlüsse auf die Temperatur zu, die in diesem Fall für komprimiertes Aluminium bei $T_1 = 1,75 \pm 0,5 \text{ eV}$ lag.

Die rechte Seite von Abbildung 3.2 zeigt die Entwicklung der Beugungsspektren mit steigender Temperatur. Sie kommen durch Interferenz nach Beugung der Röntgenstrahlung an den Gitterebenen des Materials zustande, die als winkelaufgelöste Intensitätsverteilungen in sogenannten Debye-Scherrer-Ringen detektiert werden können. Die Winkel können direkt in die Wellenzahlen übersetzt werden, so dass in der Grafik die Ion-Ion-Strukturfaktoren dargestellt sind. Mit steigender Temperatur lösen sich die Gitterstrukturen auf. Die zunächst diskret auflösbaren Maxima bei den Bragg-Winkeln der korrespondierenden Gitterebenen der kalten Probe gehen mit Anstieg der Temperatur in kontinuierliche Strukturfaktoren über. Erste Auswertungen wurden mit HNC unter Nutzung eines Yukawa-Potentials und DFT-MD durchgeführt [121,126]. Mit Yukawa + SRR ist in der Abbildung eine HNC-Methode angeführt, die einen Short-Range-Repulsion-Term (SRR) nutzt. Dieser modifiziert das effektive Potential, um die Abstoßung gebundener Elektronen auf kurzen Ionen-distanzen zu berücksichtigen. Er muss jedoch über DFT-MD bestimmt werden [126].

3.4. Lasertypen

Die Experimente, zu denen in dieser Arbeit Rechnungen und theoretische Auswertungen vorgestellt werden, finden an optischen Lasern und FEL statt. Sie zeigen herausragende Eigenschaften im Bezug auf Kohärenz, Parallelität und Monochromie der ausgesendeten Strahlung, und bilden somit ein ideales Diagnosewerkzeug für Streuversuche an warmer und heißer, dichter Materie. Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die Grundlagen und Unterschiede dieser Lasertypen bilden.

Freie-Elektronen-Laser

FEL ermöglichen es, durch sehr kurze Wellenlängen von $\lambda = (0,13 - 6,2) \text{ nm}$ wie am Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford, USA, oder $\lambda = (0,05 - 4,7) \text{ nm}$ am European XFEL in Hamburg im Bereich harter Röntgenstrahlung zu operieren. Im Gegensatz zu optischen Lasern basiert ihre Emission nicht auf Besetzungsinversionen in einem laseraktivem Medium. Es wird vielmehr die Abstrahlung elektromagnetischer Wellen von beschleunigten Ladungsträgern, in diesem Fall Elektronen, genutzt. Sie werden auf langer, gerader Bahn durch im Wechsel ausgerichtete Magnetfelder in rasche Oszillation gezwungen. Die geringen Auslenkungen und die Geschwindigkeit der Elektronen im relativistischen Bereich erzeugen eine Abstrahlkeule, die einen schmalen Raumwinkel in Bewegungsrichtung der Elektronen aufspannt. Der grundlegende Aufbau besteht nun aus einem Beschleunigungsabschnitt, in dem die Elektronen auf die benötigte, relativistische Geschwindigkeit gebracht werden. Es

schließt sich der sogenannte Undulator an, der die Oszillation bewirkt. Es kommt innerhalb der Undulatorstrecke zur Wechselwirkung zwischen Elektronen und der von ihnen emittierten Synchrotronstrahlung.

Für die gewünschte hohe Qualität der Strahlung ist es notwendig, dass die Elektronen nicht statistisch chaotisch strahlen, sondern kollektiv und gleichzeitig. Die Wechselwirkung zwischen der emittierten Strahlung und den Elektronen zwingt letztere durch einen permanenten Wechsel von Energieaufnahme und -abgabe über die Zeit in geordnete Bahnen und Gruppen, sogenannten Microbunches. Im Abstand einer Wellenlänge bewegen sich die scheibenförmigen Elektronenpakete durch die Undulatorstrecke, was zu einer kohärenten und gleichzeitigen Abstrahlung führt, die sich überlagert und zu hoher Intensität und Brillianz führt. Die hier beschriebene Methode wird als self-amplified spontaneous emission (SASE) bezeichnet. Das simultante Streuverhalten führt zu einer quadratischen Proportionalität aus emittierter Intensität und Elektronenzahl, $I \sim N_e^2$. Es gibt auch die Möglichkeit, einen externen Laser passender Wellenlänge zu nutzen, um die beschriebene Kollektivierung der Elektronen zu erreichen. Es liegt dann ein Seeded FEL vor, der eine höhere longitudinale Kohärenz aufweist. Eine erweiterte Form besteht in der sogenannten Self-Seeding-Methode [2, 38], bei der statt einer externen Laserquelle die Undulatorstrecke geteilt wird. Die initiierte Strahlung des ersten Abschnitts wird durch einen Monochromator geleitet, was die spektrale Bandbreite verengt. Im Anschluss trifft diese Strahlung in einem zweiten Undulatorabschnitt wieder auf die Elektronen, wo ein optimierter Seedingprozess stattfinden kann.

Optische Laser

Optische Laser sind mit der Art ihrer Entstehung die eigentlichen Namensgeber dieses Strahlungstyps. Laser ist ein Akronym für Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Die Verstärkung von Licht kann in diesem Sinne so verstanden werden, dass Laser in der Regel dadurch erzeugt werden, dass durch eine gepulste Lichtquelle in einem geeigneten (laseraktiven) Medium höhere Elektronenzustände in dem Maße angeregt werden, dass eine Besetzungsinversion erfolgt. Es befinden sich mehr Elektronen in einem höheren Energieniveau als in den darunterliegenden. Die beim lawinenartigen Zurückfallen freigesetzte Strahlung sorgt in einer Falle aus halbdurchlässigen Spiegeln für eine Erhaltung der Inversion und somit einer exponentiellen Intensivierung der vom Medium abgegebenen Strahlung.

Entscheidender Nachteil ist, dass optische Laser nur bis in den Nah-UV-Bereich vordringen. Röntgenstrahlung lässt sich mit ihrer Hilfe nur durch Konversion erreichen. Die intensive Anregung eines geeigneten Mediums führt zur spontanen Emission von Röntgenstrahlung. In der Regel werden Festkörper genutzt. Es können aber auch bestimmte Plasmen genutzt werden. Die Qualität dieser Röntgenstrahlung liegt aber nicht auf dem Niveau, das ein FEL ermöglicht.

Ein bekannter optischer Laser befindet sich an der OMEGA Laser Facility in Ro-

chester, USA. Er arbeitet im UV-Bereich und ist mit einer Energie von 30 kJ einer der stärksten der Welt. Der stärkste Laser der Welt im Sinne der deponierbaren Energie befindet sich an der NIF in Livermore, USA. Wie der OMEGA wird er unter anderem für der Erforschung der Trägheitsfusion genutzt. In einer kugelförmigen Experimentierkammer werden 192 Laser auf eine fingerkuppengroße Kapsel fokussiert. In ihr befindet sich die eigentliche Probe aus Wasserstoffisotopen bei einer Temperatur von $T = 20\text{K}$. Die Intensitäten gehen für wenige Pikosekunden in den Bereich von 500 Terawatt, was nur wenige Schüsse pro Tag zulässt. Die Gesamtenergie beträgt dabei maximal 1,85 MJ und soll mit Hilfe des Ablatormaterials in der Kapsel die Probe extrem komprimieren, so dass Fusionsprozesse initiiert werden [43].

Ein vergleichbares Projekt befindet sich im stufenweisen Ausbau bei Bordeaux, Frankreich. Der Laser Mégajoule (LMJ) soll in der vollen Ausbaustufe 2025 mit 176 Einzelstrahlen vergleichbare Energien und Laserleistungen zur Verfügung stellen, um ebenfalls Trägheitsfusionsexperimente durchführen zu können.

Weitere große Forschungseinrichtungen, die sich der laserbasierten Diagnostik von Materie widmen, sind das Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses (LULI) in Palaiseau, Frankreich, der Phelix Laser am GSI in Darmstadt, sowie die Laser Vulcan und Orion in England [101].

4. Numerische Umsetzung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die theoretische Basis dieser Arbeit vorgestellt, auf welcher HNC und CHNC aufbaut. Die numerische Umsetzung dieser Modelle zur Berechnung von Struktureigenschaften in Vielteilchensystemen soll nun in diesem Kapitel eingeführt und erläutert werden. Es war ein Ziel dieser Arbeit, HNC und CHNC-Rechnungen für Systeme mit beliebig vielen Komponenten zu ermöglichen, die sich zudem nicht im thermischen Gleichgewicht befinden müssen. Auf den nächsten Seiten wird dargestellt, wie das entsprechende Programm aufgebaut ist, welche Modifikationen vorgenommen wurden, die stabile Rechnungen über einen weiten Parameterbereich ermöglichen, und wie Erweiterungen umgesetzt wurden, die beispielsweise Brückenfunktionen berücksichtigen oder automatisierte Rechnungen durchführen.

4.1. Grundlagen der Umsetzung

Bei der Umsetzung physikalischer Modelle in einer numerische Simulation gilt es vor Projektbeginn zwei entscheidende Punkte zu klären. Zum einen muss man sich überlegen, wie die mathematischen Formeln am effizientesten von einem Computer behandelt werden können. Und auf der anderen Seite muss im Vorfeld möglichst präzise analysiert werden, welche Probleme innerhalb der Rechnung auftreten können, auf Grund der Art und Weise, wie ein Computer binär mit Zahlen umgeht. Die numerische Umsetzung von HNC und CHNC unterscheiden sich nur im Detail, so dass in den folgenden Abschnitten zunächst beide Modelle gemeint sind, wenn von HNC gesprochen wird. Die Besonderheiten von CHNC werden im Anschluss erläutert.

Es soll hier der grundlegende Ansatz vorgestellt werden, der für die Simulation gewählt wurde, um insbesondere die Mehrkomponentenrechnungen zu ermöglichen. In Kapitel 2 wurde bereits erläutert, dass das Abschlussintegral (2.7.11) die finale Gleichung der HNC Näherung darstellt. Sie soll iterativ gelöst werden, wobei es Sinn macht, sie innerhalb des Iterationsprozesses in mehrere Teilrechnungen aufzuspalten. Die Iteration ist um die OZR (2.5.13) aufgebaut und mit der Abschlussrelation (2.7.8) gekoppelt. Dies dient zum einen der Übersichtlichkeit des Quelltextes, zum anderen aber auch der Effizienz der Simulation an sich. Unter dem Aspekt der Mehrkomponentenrechnung werden bekannte Lösungsstrategien für einkomponentige Systeme auf beliebig viele Komponenten verallgemeinert. Es bietet sich an, die OZR in eine Matrixschreibweise umzuformen, über die sich die Kopplungen zwischen

den Komponenten effizient berechnen lassen. Von großem Vorteil ist zudem der Faltungsscharakter der OZR (2.5.13). Es gilt nach dem Faltungssatz für ein Integral, das eine Faltung zweier Funktionen beschreibt, dass die Fouriertransformierte der Faltung gleich dem Produkt der Fouriertransformierten der beiden Funktionen ist. Damit wird es möglich, das Integral im Fourierraum zu lösen, ohne eine numerische Integration durchführen zu müssen. Das ist ein enormer Vorteil, da eine numerische Integration immer Ungenauigkeiten aufweist und nur innerhalb finiter Grenzen umgesetzt werden kann. Natürlich könnte jetzt argumentiert werden, dass eine Fouriertransformation rein mathematisch eine Integration erfordert. Moderne Techniken der Fast-Fourier-Transformation (FFT) umgehen diese Notwendigkeit durch tief in die Numerik eingreifende Tricks binärer Rechen- und Speicheroperationen.

Die Fouriertransformierte OZR für Mehrkomponentensysteme nimmt die Form

$$\tilde{h}_{ab}(k) = \tilde{c}_{ab}(k) + \sum_c n_c \tilde{c}_{ac}(k) \tilde{h}_{ab}(k) \quad (4.1.1)$$

an. Die Herleitung der Matrixschreibweise lässt sich anschaulich ableiten, wenn diese Gleichung zunächst noch einmal auf eine Komponente reduziert und nach $\tilde{h}(k)$ umgestellt wird:

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - n\tilde{c}(k)} . \quad (4.1.2)$$

Es ergibt sich hieraus die elegante Lösung, dass die Einkomponentenschreibweise direkt auf Matrizen umgeschrieben werden kann, wodurch sich alle relevanten Kombinationen der Partialsysteme darstellen lassen:

$$\tilde{H}(k) = \left[E - D\tilde{C}(k) \right]^{-1} \tilde{C}(k) . \quad (4.1.3)$$

Die Einheitsmatrix wird durch E angegeben, während D die Dichtematrix darstellt. Sie ist auf der Diagonalen mit den Dichten des entsprechend indizierten Partialsystems jeder Komponente besetzt, während die übrigen Elemente verschwinden. Die totalen Korrelationsfunktionen und die direkten Korrelationsfunktionen sind als $\tilde{H}(k)$ und $\tilde{C}(k)$ in ihren jeweiligen Matrizen über alle Komponentenkombinationen hinweg angegeben, wobei die Matrix die Form

$$\tilde{H}(k) = \begin{pmatrix} \tilde{h}(k)_{11} & \dots & \tilde{h}(k)_{1b} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{h}(k)_{b1} & \dots & \tilde{h}(k)_{bb} \end{pmatrix} \quad (4.1.4)$$

und analog für $\tilde{C}(k)$ annimmt. In Kombination mit der komponentenweisen Behand-

lung von

$$g_{ab}(r) = h_{ab}(r) + 1 = \exp(-\beta V_{ab}(r) + N_{ab}(r)) , \quad (4.1.5)$$

$$c_{ab}(r) = h_{ab}(r) - N_{ab}(r) , \quad (4.1.6)$$

stellt (4.1.3) das zu lösende Gleichungssystem und somit die numerische Basis von HNC dar. Der Iterationsprozess erfährt in jedem Schritt einen Wechsel zwischen Matrizenrechnungen, über welche die Komponenten gekoppelt sind, und für jede Komponente unabhängige Zwischenrechnungen entlang der gesamten betrachteten Radien r . Ausserdem werden die Einzelrechnungen abwechselnd im Orts- und im Fourierraum durchgeführt. Somit ergeben sich neben den enormen Datenmengen, die behandelt werden müssen, noch die Probleme, die eine FFT und die Matrizenrechnung, insbesondere die Inversion, mit sich bringen. Sie stellen die relevanteste Quelle für Instabilitäten während des Iterationsprozesses dar. In den folgenden Unterabschnitten soll erläutert werden, welche Möglichkeiten es gibt und angewendet wurden, um die Stabilität zu erhöhen und numerische Schwierigkeiten zu umgehen.

4.2. Kurzreichweitige Potentiale

Die Verwendung der schnellen Methode zur Fouriertransformation erfordert eine Anpassung der Daten. Der Grund dafür liegt darin, dass Funktionen ohne Nullstellen und endlichem Argument nicht vollständig richtig in den Impulsraum überführt werden. Das Ergebnis ist meist eine stark oszillierende Funktion, die nicht weiter systematisch behandelt und somit für weitere Rechenschritte nicht verwendet werden kann. Es handelt sich dabei um ein starkes numerisches Artefakt. Die HNC-Rechnungen behandeln fast ausschließlich Systeme, die ein coulomb-ähnliches Verhalten aufweisen, und deren Potentiale somit im Unendlichen gegen Null konvergieren, $V(r \rightarrow \infty) = 0$. Um die Fouriertransformation richtig auf sie anwenden zu können, müssen die Datensätze zunächst mit einer geeigneten Methode so modifiziert werden, dass sie sich numerisch korrekt behandeln lassen und ihr Informationsgehalt erhalten bleibt. 1973 haben Springer, Pokrant und Stevens ein Verfahren vorgestellt [115], das diesen Anforderungen entspricht. Der langreichweitige Anteil in $N(r) = h(r) - c(r)$, welcher sich aus dem Coulomb-Verhalten des Potentials ergibt, wird dabei extrahiert. Es entstehen Formulierungen für die kurzreichweitigen (s) und die langreichweitigen Beiträge (l):

$$\begin{aligned} N^s(r) &= N(r) - \beta V^l(r) , \\ c^s(r) &= c(r) + \beta V^l(r) , \\ V^s(r) &= V(r) - V^l(r) . \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Die kurzreichweitigen Terme sind so gestaltet, dass sie das Verhalten bei kleinen Abständen wiedergeben, jedoch rasch auf Null abfallen. Der langreichweitige Anteil des Potentials ist am Ursprung endlich definiert und gibt für große Abstände das Coulomb-Verhalten wieder, das eine numerische Fouriertransformation erschwert. Die Formulierung lautet

$$V^l(r) = \frac{q_1 q_2}{r} [1 - \exp(-\alpha r)] , \quad (4.2.2)$$

wobei über den Parameter α das Abklingen modifiziert werden kann. Durch den Einfluss auf die Stabilität der Rechnung ist es nicht sinnvoll, den Wert für alle Rechnungen konstant zu halten. Es gibt Werte, die sich besonders gut eignen, so dass im Rahmen dieser Arbeit α nur selten angepasst wurde. Dennoch kann es bei einer abgebrochenen Rechnung möglich sein, dass mit einem anderen Wert für α stabile Iterationen möglich sind.

Ein großer Vorteil der Definition des langreichweitigen Potentials ist die Möglichkeit, die Fouriertransformation analytisch durchzuführen. Die bekannte Lösung lautet

$$\tilde{V}^l(k) = 4\pi(q_1 q_2) \frac{\alpha^2}{k^2(k^2 + \alpha^2)} , \quad (4.2.3)$$

und führt in Kombination mit dem numerisch fouriertransformierbaren kurzreichweitigen Potential dazu, dass im Fourierraum die volle Information zur Verfügung steht. Der während des Iterationsprozesses nötige Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum ist somit gesichert, wobei sich die nötigen Gleichungen für die Paarverteilungsfunktion und die direkte Korrelationsfunktion ändern:

$$g_{ab}(r) = \exp(-\beta V_{ab}^s(r) + N_{ab}^s(r)) , \quad (4.2.4)$$

$$c_{ab}^s(r) = h_{ab}(r) - N_{ab}^s(r) . \quad (4.2.5)$$

4.3. Dämpfungsmethoden

Rechnungen in kritischen Parameterbereichen können anfällig für ein weiteres Problem von Iterationsverfahren sein. Das Endergebnis eines Iterationsschritts hat direkten Einfluss auf die Startbedingung des nächsten Schritts. Nach einer gewissen Anzahl an Schritten kann es nun dazu kommen, dass diese Zwischenergebnisse so unvorteilhaft voneinander abweichen, dass das Iterationsverfahren aus dem Konvergenzbereich läuft und in einer Oszillation endet oder vollständig divergiert. Eine Lösung des Problems stellt die Dämpfungsmethode dar. Sie basiert im Wesentlichen darauf, nur einen bestimmten Anteil der Lösung eines Iterationsschritts n in den nächsten Durchlauf $n + 1$ zu übertragen. Allgemein lässt sich das Iterationsverfahren

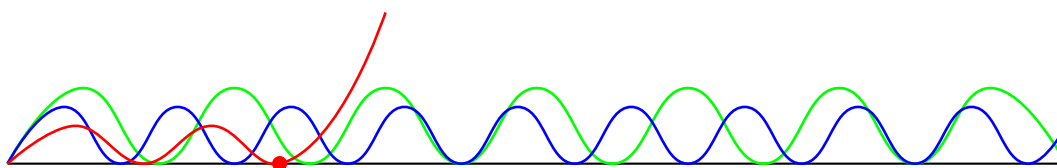
ren vereinfacht in der Form [10]

$$f_{n+1} = Af_n \quad (4.3.1)$$

darstellen, so dass mit f_n und f_{n+a} die Lösungen des n -ten und des darauf folgenden Iterationsschritts beschrieben werden und A die mathematischen Operationen des Verfahrens zusammenfasst. Ausgehend von einer Startnäherung f_0 kann so mit dem nichtlinearen Operator A die Folge der Funktionen f_1, f_2, \dots aufgestellt werden. Liegt Konvergenz vor, so erhält man ab hinreichend großem n die Funktion F als Lösung des gesamten Verfahrens. Die Dämpfung greift in diesen Ablauf ein, und übernimmt in den nächsten Schritt nur einen bestimmten Anteil d der Lösung des aktuellen Schritts:

$$f_{n+1} = d(Af_n) + (1-d)f_n. \quad (4.3.2)$$

Diese Vorgehensweise eröffnet die Möglichkeit, dass ein ungünstiges Abweichen der Ergebnisse aufeinander folgender Glieder der Iterationskette abgeschwächt wird und das Verfahren nicht durch Divergenz zusammenbrechen lässt. Der Erfolg ist dabei nicht gesichert, da das Verhalten der Iteration ab einer gewissen Komplexität der Rechnungen von aussen nicht intuitiv vorhersehbar wird. Die Dämpfung kann im schlimmsten Fall selbst eine Divergenz provozieren, da es nicht primär darum geht, möglichst kleine Schritte auf dem Weg zur Lösung zu machen, sondern Zwischenergebnisse zu vermeiden, welche eine Divergenz einleiten. So ist es durchaus möglich, dass ungedämpft eine Lösung gefunden werden kann, während sich bei einem bestimmten Dämpfungsfaktor d keine Lösung mehr finden lässt. Ebenso denkbar ist der Erfolg einer schwachen Dämpfung (großes d), während bei kleinem d ein nicht-konvergentes Verhalten die Iteration abbrechen lässt. In der folgenden Grafik soll das noch einmal veranschaulicht werden.



Dargestellt sind Iterationsverläufe mit unterschiedlicher Dämpfung, wobei die Schnittpunkte mit der schwarzen Grundlinie die Zwischenergebnisse f_n darstellen soll. Lediglich die blaue und die grüne Kurve durchlaufen das Verfahren ohne Divergenz. Die stärkere Dämpfung der blauen Kurve führt letztendlich zu dem gleichen Ergebnis, jedoch mit einer höheren Anzahl an Iterationsschritten. Man hat durch die starke Dämpfung die Rechnung künstlich verlängert, aber auch einen Abbruch verhindert. Die rote Kurve durchläuft das Verfahren nicht stabil und bricht ab. Das

verantwortliche Zwischenergebnis wurde in den beiden anderen Durchläufen übersprungen. Es wird in Anhang A.3 eine detaillierte Beschreibung des spezifischen numerischen Problems geben, das speziell bei HNC-Rechnungen auftritt.

Es macht mit diesem Wissen also Sinn, die Dämpfung d variabel zu gestalten und in Abhängigkeit von den Parametern der jeweiligen Rechnung zu wählen. HNC-Rechnungen sind ein Verfahren, das im Bereich der Strukturinformationen über einen sehr breiten Dichte- und Temperaturbereich Ergebnisse zu Verfügung stellt, die andere Methoden nicht oder nur mit deutlich größerem Aufwand liefern können. Insbesondere CHNC ermöglicht im Bereich niedrigerer Temperaturen und höherer Dichte eine erhöhte numerische Stabilität. Und dennoch ist es nötig, gerade bei anspruchsvollen Mehrkomponentenrechnungen die Iteration noch robuster zu gestalten, um auch bei Rechnungen mit sehr vielen Iterationsschritten $n > 500$ Divergenzverhalten zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden in das Programm mehrere Dämpfungsverfahren integriert und umfangreich getestet. Im folgenden soll ein Überblick über die einzelnen Methoden gegeben werden, wobei der sehr komplexe und dynamische Ansatz von Ng ausführlich dargestellt wird.

Das mit Gleichung (4.3.2) beschriebene Verfahren ist ein einfacher, statischer Ansatz. Vor der Rechnung wird ein Dämpfungsfaktor d festgesetzt, der über die gesamte Rechnung hinweg die Zwischenergebnisse verknüpft. Diese Art der Dämpfung kann man an verschiedenen Stellen wirken lassen. Zum einen können, wie bisher geschrieben, die Endergebnisse zweier aufeinander folgender Schritte über (4.3.2) zusammengefügt werden, um die Basis des nächsten Iterationsschritts zu bilden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass das Endergebnis f_n eines Schritts nicht direkt die Startnäherung a_{n+1} des nächsten Schritts bildet, sondern noch eine Zwischenrechnung

$$a_{n+1} = Bf_n \quad (4.3.3)$$

durchgeführt wird. Ein mathematischer Zusammenhang, der wie Gleichung (4.3.1) direkt die Lösungen der Iterationsschritte verknüpft, enthält offensichtlich B bereits in dem Operator A . Am Beispiel von HNC kann kurz gezeigt werden, warum der Unterschied dennoch wichtig sein kann. Das Lösungsschema von HNC sucht zu gegebener Startnäherung der direkten Korrelation $c_0(r)$ einen Nodalanteil N . Ist N gefunden, dienen alle folgenden Rechnungen von Schritt n nur noch dazu a_{n+1} zu bilden, um den nächsten Schritt $n + 1$ einleiten zu können. Je nachdem, wie kritisch diese Rechnungen ausfallen, kann es Sinn machen, die Dämpfung vor, während oder nach Anwendung von B umzusetzen. Kritische Rechnungen sind beispielsweise Exponentialterme, deren Exponenten f_n enthalten. Bei HNC ist dies der Fall. Entsprechend wurde untersucht, welcher Zwischenwert am besten für die Dämpfung geeignet ist.

Ein weiterer Ansatz ist es, mehr als 2 Iterationsschritte zu berücksichtigen. So wird aus (4.3.2) die erweiterte Form

$$f_{n+1} = (1 - d_1 - d_2)(Af_n) + d_1 f_n + d_2 f_{n-1} , \quad (4.3.4)$$

welche für die Bildung einer neuen Lösung zwei vorangegangene Lösungen berücksichtigt. Man kann dieses Verfahren beliebig weit treiben, wobei sich die Zweckmäßigkeit rasch erschöpft. Zum einen bedeutet jede Dämpfung eine Verlangsamung des gesamten Verfahrens. Zum anderen ist mit steigender Zahl berücksichtigter Vorgängerschritte nicht zwangsläufig eine höhere Stabilität garantiert. Letztendlich kommt hinzu, dass die Ergebnisse $f_{n-x} \dots f_n$ auch schon vorliegen müssen, damit die Dämpfung wirkt. Gerade zu Beginn der Iteration, der für die Stabilität schon kritisch sein kann, ist das noch nicht der Fall.

Eine adaptierte Variante der Dämpfung unter Berücksichtigung von 2 vorangegangenen Schritten ist die Methode nach Kin-Chue Ng [91]. Sie hat gegenüber den bisher beschriebenen Verfahren den Vorteil einer dynamischen Wahl der Dämpfungsfaktoren. Es handelt sich dabei um einen verhältnismäßig komplexen Ansatz, der nach jedem Schritt die Güte der Ergebnisse evaluiert und die Dämpfung entsprechend modifiziert. Anschaulich kann der Vorgang so beschrieben werden, dass der Anteil, zu dem ein Ergebnis f_n in die neue Lösung einfließt, umso kleiner wird, je sprunghafter es sich von den anderen Ergebnissen unterscheidet. Diese Herangehensweise bringt verschiedene Vorteile mit sich. Zum einen fällt bei einer gutmütigen Konvergenz die Evaluierung so aus, dass die Dämpfung schwach gewählt und entsprechend schneller ein Ergebnis erzielt wird. Zum anderen erkennt der zugrundeliegende Algorithmus Instabilitäten im Verlauf der Iteration und kann zwei Schritte lang darauf reagieren. Dies erhöht die Erfolgsaussichten gegenüber einer statischen Dämpfung mit ungünstig gewählter Stärke.

Das Verfahren definiert zunächst das Ergebnis eines Iterationsschritts über

$$g_n \equiv Af_n \quad (4.3.5)$$

und die Differenz als

$$d_n \equiv g_n - f_n = (A - 1)f_n . \quad (4.3.6)$$

Die Norm von d_n wird als Maß für die Selbstkonsistenz der Lösung beschrieben und errechnet sich über

$$\|d_n\| = \left\{ \int dx |d_n(x)|^2 \right\}^{1/2} . \quad (4.3.7)$$

Um Verwechslungen mit den bisherigen Formulierungen zu vermeiden, soll die ge-

suchte Lösung hier als

$$f = (1 - c_1 - c_2)f_n + c_1f_{n-1} + c_2f_{n-2} \quad (4.3.8)$$

geschrieben werden. Die Dämpfungsparameter c_1 und c_2 sollen jetzt so ermittelt werden, dass f die beste Lösung des Schritts n darstellt. Die Anwendung des Operators A auf (4.3.8) liefert

$$Af = (1 - c_1 - c_2)g_n + c_1g_{n-1} + c_2g_{n-2} , \quad (4.3.9)$$

womit die Definition

$$\Delta \equiv \|Af - f\| = \|d_n - c_1d_{01} - c_2d_{02}\| \quad (4.3.10)$$

aufgestellt werden kann. Es gilt jetzt, Δ^2 zu minimieren. Für die Normen d gilt:

$$\begin{aligned} d_{01} &= d_n - d_{n-1} , \\ d_{02} &= d_n - d_{n-2} . \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Für die Bestimmung der Dämpfungsparameter ergibt sich daraus das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (d_{01}, d_{01})c_1 + (d_{01}, d_{02})c_2 &= (d_n, d_{01}) , \\ (d_{01}, d_{02})c_1 + (d_{02}, d_{02})c_2 &= (d_n, d_{02}) , \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

das zur besseren Übersicht mit den vereinfachten Produkten

$$(u, v) = \int dx \, u(x)v(x) \quad (4.3.13)$$

dargestellt ist. Sind die Dämpfungsfaktoren ermittelt, so ergibt sich letztendlich für die Eingangsfunktion f des nächsten Iterationsschritts $n + 1$

$$f_{n+1} = (1 - c_1 - c_2)g_n + c_1g_{n-1} + c_2g_{n-2} , \quad (4.3.14)$$

wobei besonders darauf hingewiesen sei, dass die Ausgabefunktionen g der einzelnen Schritte genutzt werden, um den Lösungsbereich nicht auf den durch f_1 und f_2 aufgespannten Raum zu beschränken. Ferner ist anzumerken, dass die Methode speziell für lineare Operatoren A entwickelt wurde. Die Möglichkeiten, die Ng-Dämpfung für HNC zu nutzen, wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

4.4. Hochtemperaturstartnäherung

Neben der Dämpfung der Iteration bietet sich eine weitere Möglichkeit an, Rechnungen in kritischen Parameterbereichen noch zu einer Lösung zu bringen. Der Ansatz ist, dass bei einer fehlgeschlagenen Rechnung die Temperatur T_0 des Systems erhöht wird, um bei dieser Temperatur T_1 das Iterationsverfahren stabil durchlaufen zu können. Ergibt sich daraus eine Lösung, so wird sie als Startnäherung für eine anschließende Rechnung verwendet, die wieder bei der Temperatur T_0 durchgeführt wird. Wird auch bei der erhöhten Temperatur keine stabile Iteration möglich, so kann die Temperatur weiter erhöht werden. In diesem Fall wäre das Ergebnis einer erfolgreichen Rechnung bei $T_2 > T_1$ als Startnäherung für einen Durchlauf bei T_1 zu wählen, der bei Erfolg die Startnäherung für den ursprünglich gewünschten Iterationsdurchlauf bei der Temperatur T_0 liefert. Prinzipiell kann diese Idee beliebig weit ausgelegt werden, wobei ab einer bestimmten Anzahl an der Temperaturerhöhungen die Effektivität und die Erfolgsaussichten auf ein vernünftiges Endergebnis für T_0 kritisch zu bewerten sind.

Für das Programm CHNC wurde der Ansatz so umgesetzt, dass die Anzahl N der Versuche, über eine Temperaturerhöhung eine verwertbare Startnäherung für die Iteration bei der nächstniedrigen Temperatur zu erhalten, zunächst frei gewählt werden kann, wobei der Standardwert bei $N = 10$ liegt. Mit jedem erfolglosen Iterationsdurchlauf wird die Temperatur um den Faktor $x = 1,10$ erhöht, so dass $T_{n+1} = xT_n = 1,10T_n$ gilt. Der gesamte Ablauf ist so gestaltet, dass die Rechnung mit der gewünschten Temperatur T_0 startet. Das Programm kontrolliert während der Iteration alle Daten und bricht bei auftretenden Problemen die Rechnung ab. Es erfolgt die erste Temperaturerhöhung auf T_1 und die Rechnung startet erneut. So setzt sich das fort bis eine stabile Rechnung möglich wird oder T_{10} erreicht ist. Wird bei einer Temperatur $T_0 < T_x < T_{10}$ eine Lösung gefunden, wird nacheinander die Temperatur wieder vermindert und bei jedem Schritt die Lösung der nächsthöheren Temperatur als Startnäherung gewählt. Kann auf diese Weise ein Endergebnis für T_0 ermittelt werden, war das Verfahren erfolgreich. Bei Ausbleiben einer Lösung während der Phase der Temperaturerhöhung wird die gesamte Rechnung ergebnislos beendet. Gleiches gilt für den Fall, dass mit einer neuen Startnäherung, die bei erhöhter Temperatur ermittelt wurde, letztendlich keine stabile Iteration möglich war. Eine erneute Temperaturerhöhung ist offensichtlich nicht sinnvoll und das Programm wird beendet. In Abbildung 4.1 ist das Verfahren noch einmal grafisch als Flussdiagramm dargestellt.

4.5. Numerische Methoden: FFT und Matrixinversion

In vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, wie für die Mehrkomponentenumsetzung der HNC-Iteration eine Formulierung der OZR in Matrixschreibweise

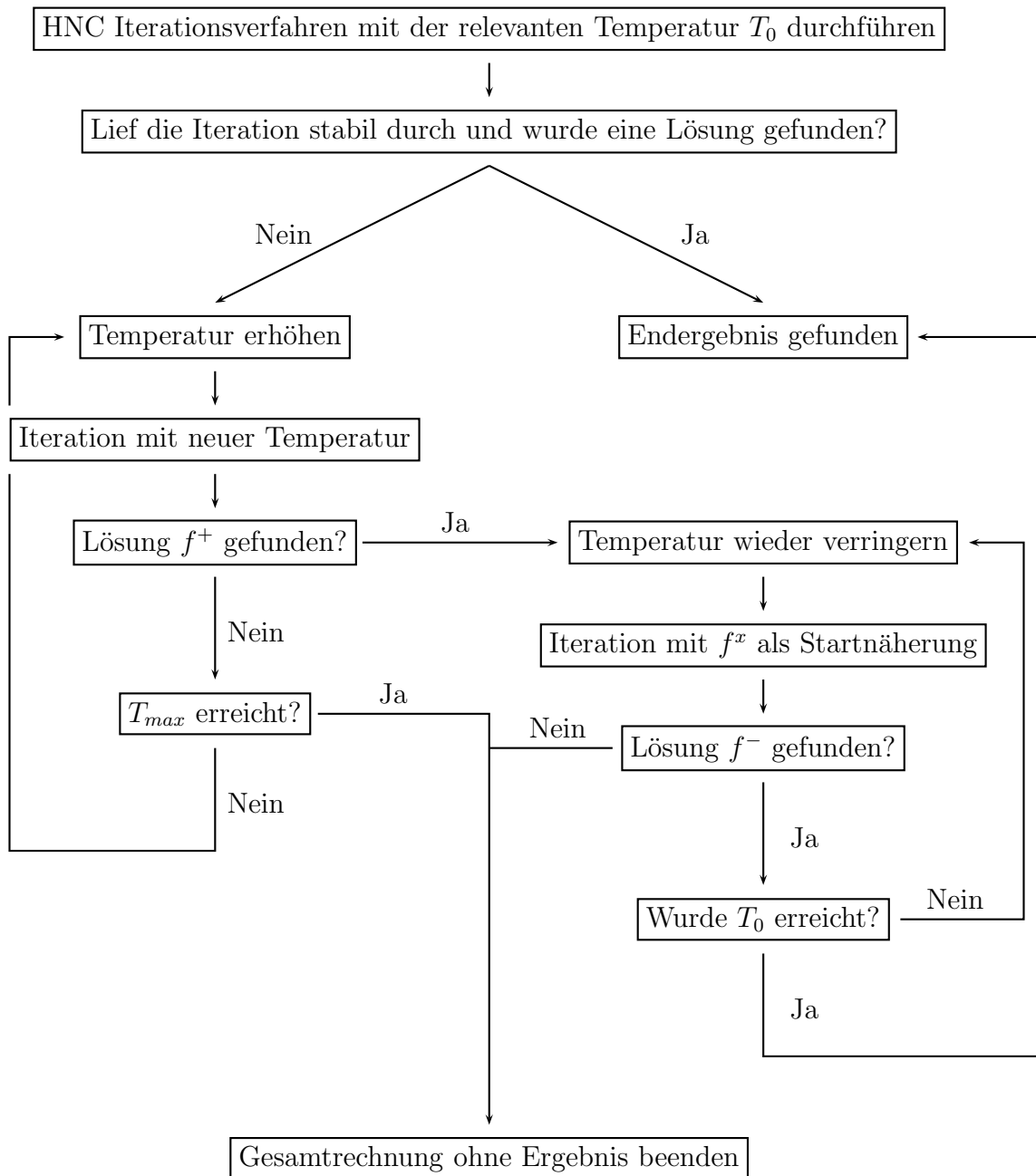


Abbildung 4.1.: Dargestellt ist das Schema nach dem die Startnäherungssuche durch Temperaturerhöhung umgesetzt wurde. Um die Übersicht zu wahren, wurde im rechten Abschnitt bei der Phase der Temperaturverringern die Lösung f^x verwendet, wobei das $x = +, -$ die Werte der Lösungen aus beiden Phasen annehmen kann, abhängig davon, aus welchen Kreislauf man kommt.

gewählt wurde, für deren Umsetzung nach (4.1.3) eine Inversionsrechnung der Matrix benötigt werden. Ferner wird für das effiziente Berechnen des Faltungsintegrals der OZR die Fouriertransformation genutzt, so dass für den raschen Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum eine Fast-Fouriertransformation (FFT) zum Einsatz kommt. Auf Grund der enormen Häufigkeit, mit der diese Wechsel pro Iterationsschritt vorkommen, muss eine höchst effiziente Methode gewählt werden. Für die Implementierung in das Programm CHNC wird eine FFT aus dem numerischen Kompendium von Numerical Recipes [1] genutzt. Der Danielson-Lanczos-Algorithmus zur Summenzerlegung bildet die mathematische Basis zur Umrechnung der Ausgangsfunktionen. Dabei kommen numerische Möglichkeiten zum Einsatz, die gegenüber dem direkten Rechenweg speicherschonend und mit verringertem Rechenaufwand mathematische Operationen umsetzen, die die Eingangsdatenmenge in den Fourierraum überführen. Für die Anwendung innerhalb des Iterationsschemas von HNC ergibt sich der Vorteil, dass ein radialsymmetrisches Problem zu behandeln ist. Die allgemeine Darstellung der eindimensionalen Fouriertransformation [76]

$$\tilde{F}(k) = \int dr F(r) \exp(-ikr) , \quad (4.5.1)$$

$$F(r) = \frac{1}{2\pi} \int dk \tilde{F}(k) \exp(ikr) \quad (4.5.2)$$

kann somit in eine einfache dreidimensionale Form auf Basis der Sinusfunktion umgeschrieben werden:

$$\tilde{F}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr r F(r) \sin(kr) , \quad (4.5.3)$$

$$F(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty dk k \tilde{F}(k) \sin(kr) . \quad (4.5.4)$$

Hier wurden jeweils die Hin- und Rücktransformationen angegeben. Eine Einschränkung folgt aus der verwendeten Methode für die Wahl der Stützstellenzahl, die der Form 2^N gehorchen muss, da alle von Potenzen von 2 abweichenden Zahlen innerhalb des Algorithmus aus Symmetriegründen nicht korrekt behandelt werden können. Es wurden für das Programm Konvergenztests durchgeführt, die eine Wahl von $N = 13$ nahelegen, was 8192 Stützstellen entspricht. Die Abweichung gegenüber $N = 14$ lagen im Bereich von $\delta < 10^{-6}$.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass beim Umgang mit Methoden aus Numerical Recipes die zum Teil lückenhafte Dokumentation beachtet werden muss. Insbesondere die Vorfaktoren der FFT sind unter Umständen falsch oder nicht für jeden Fall geeignet angegeben. Es empfiehlt sich daher, während der Implementierung die Vorfaktoren über bekannte Fouriertransformationen zu ermitteln.

Für die Implementierung der Matrixinversion wurde ein Algorithmus aus Numerical Recipes [1] gewählt, der im Wesentlichen darauf basiert, die Matrix zunächst in Dreiecksmatrizen zu zerlegen. Das Verfahren ermöglicht eine rasche Umrechnung mit verringerter Rechenintensität gegenüber einer direkten, rein mathematischen Behandlung des Problems. Die Matrixinversion stellt insbesondere in Kombination mit der FFT die größte Quelle für Instabilitäten im Iterationsprozess dar. Numerische Artefakte führen in der Regel rasch zu extremen Werten, die die Matrix numerisch singulär erscheinen lassen. Singuläre Matrizen lassen sich nicht invertieren, was zwangsläufig zu einem Abbruch der Rechnung führt.

4.6. Iterationsschema

Bisher wurde die Basis der numerischen Umsetzung der HNC-Approximation vorgestellt, sowie Details in der Behandlung der Daten und der Übersetzung der mathematischen Methoden in numerische Mathematik erläutert. Es soll hier abschließend der gesamte Iterationsablauf beschrieben werden. Das Programm wurde schlicht CHNC genannt, wobei sich die Versionsnummer direkt anschließt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich auf CHNC1.4 zurückgegriffen. Es umfasst im Wesentlichen alle für die Behandlung einer HNC-Rechnung nötigen Methoden sowie die Erweiterungen, die für die Umsetzung des Classical-Map-Ansatzes nötig sind. Der gesamte Ablauf umfasst:

1. Berechnung der Potentiale, Berechnung des Pauli-Potentials, ggfs. Berechnung der Brückenfunktion
2. Lang- und kurzreichweitige Potentiale aufstellen, langreichweitiges Potential analytisch fouriertransformieren
3. Startnäherung bestimmen, Dichtematrix vorbereiten
4. Für die Dämpfung relevante Daten zwischenspeichern
5. Fouriertransformation der aktuellen Näherung
6. $\tilde{c}(k) = \tilde{c}^s(k) - \tilde{V}^l(k)$ ausführen
7. Ornstein-Zernike-Relation als Matrix lösen
8. Kurzreichweitige Nodalanteile berechnen
9. Nodalanteile in den Ortsraum rücktransformieren
10. Paarverteilungsfunktionen berechnen
11. Prüfung der aktuellen Abweichung

12. Gedämpfte verbesserte Korrelationsfunktion aufstellen

Die ersten 3 Punkte laufen in Vorbereitung der Iteration nur zum Start der Rechnung einmal durch. Die übrigen Punkte beschreiben den Ablauf der Iteration, die mit der in Punkt 12 aufgestellten verbesserten Korrelationsfunktion wieder in den Punkt 4 springt. Als Startnäherung wird aus den berechneten Potentialen zunächst

$$c_{ij}^s(r) = e^{-\beta V_{ij}^s(r)} - 1 \quad (4.6.1)$$

erstellt. Die Iteration beginnt demnach zunächst mit vernachlässigtem Nodalanteil $N(r)$. Seine Bestimmung ist Teil der Iteration. Jeder Durchlauf eines Iterationsschritts liefert einen Wert für den Nodalterm auf Basis der direkten Korrelationsfunktion $c_{ij}^s(r)$, die jeden Schritt einleitet und sich mit jedem Durchlauf auf Grund des einfließenden Nodalanteils ändert. Die Lösung der OZR in Matrixschreibweise findet im Impulsraum statt, so dass die langreichweitigen Anteile analytisch fouriertransformiert werden, die kurzreichweitigen Anteile über die FFT. Anschließend werden in Schritt 6 die Anteile zusammengefügt und die OZR gelöst. Die sich daraus ergebenden Nodalanteile werden in den Ortsraum zurücktransformiert und zunächst die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ berechnet. Mit ihr wird eine Konvergenzprüfung in der Form

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [g^{i-1}(r_n) - g^i(r_n)]^2} \quad (4.6.2)$$

durchgeführt. Allgemein wird eine Abweichung von $\delta < 10^{-6}$ als hinreichend genau erachtet. Wird sie nicht erreicht, so wird unter Ausnutzen eines der zuvor beschriebenen Dämpfungsverfahren eine neue Korrelationsfunktion $c_{ij}^s(r)$ für den nächsten Durchlauf berechnet. Wurde die gewünschte Genauigkeit hingegen erreicht, so wird die entsprechende Paarverteilungsfunktion als Endergebnis angesehen und über sie auch der Strukturfaktor $S(k)$ berechnet. In Abbildung 4.2 ist der gesamte Iterationsablauf noch einmal grafisch dargestellt.

Das gesamte Schema wird von der in Abbildung 4.1 dargestellten Methode umschlossen, die es ermöglicht, bei abbrechenden Rechnungen eine bessere Startnäherung als (4.6.1) zu finden, indem die Iteration bei höheren Temperatur danach sucht.

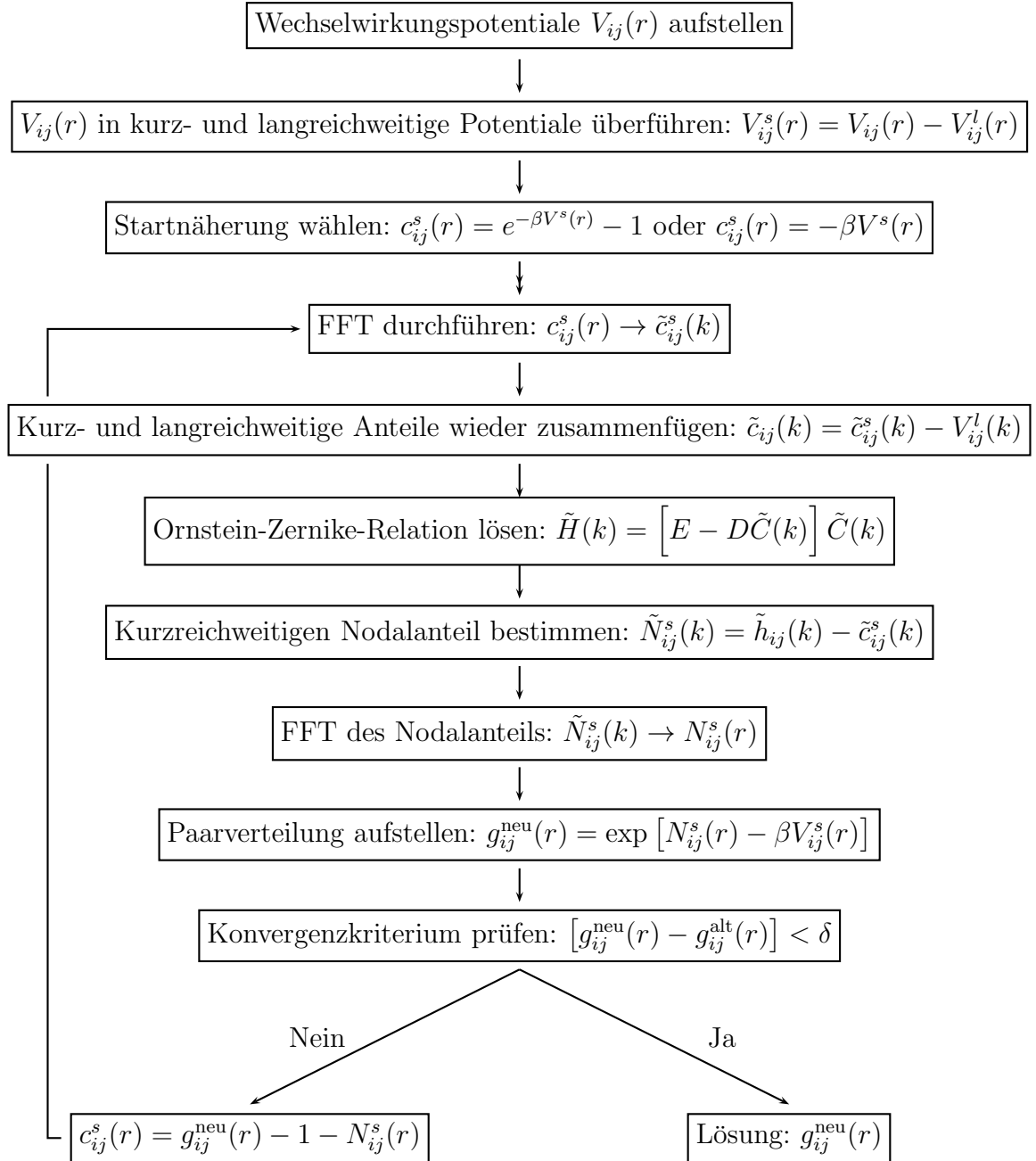


Abbildung 4.2.: Dargestellt ist das Iterationsschema des Programms CHNC1.4. Numerisch relevante Zwischenspeicherung sowie die Berechnung des Strukturfaktors sind nicht mit aufgeführt.

4.7. Anpassungen für Classical-Map HNC

Mit der Erweiterung des ursprünglichen HNC-Programms um den Classical-Map Ansatz von Perrot und Dharma-wardana [23, 98] ergeben sich mehrere Modifikationen, die implementiert werden müssen. Zum einen basiert der Ansatz insbesondere auf der Anpassung der physikalischen Elektronentemperatur im Sinne der klassischen Fluidtemperatur T_{cf} nach (2.11.1). Es lässt sich ohne Umstände direkt in die Programmphase integrieren, die die Rechnung vorbereitet. Im Vorfeld der Iteration wird die Elektronentemperatur entsprechend modifiziert, so dass sie während des Iterationsablaufs zur Verfügung steht und die tatsächliche Elektronentemperatur T_e ersetzt.

Die Implementierung des Pauli-Potentials $P(r)$ ist dagegen nur mit größerem Aufwand umzusetzen. Zwar wird auch diese Berechnung im Vorfeld der Hauptiteration vorgenommen, sie basiert jedoch auf einem invertierten Iterationsschema nach dem HNC-Muster. Es wird zunächst die Berechnung der wechselwirkungsfreien Paarverteilungsfunktion (2.11.2) vorgenommen. Im Anschluss durchläuft diese Funktion einen von der Hauptrechnung abgekapselten HNC-Iterationsschritt in umgekehrter Reihenfolge. Die Idee ist, ausgehend von einer bekannten Paarverteilungsfunktion $g_T^0(r)$ das Potential $P(r)$ zu finden, mit dem man eine HNC-Rechnung starten müsste, um als Ergebnis $g_T^0(r)$ zu erhalten. In Abschnitt 2.11 ist der Ansatz im Detail dargestellt.

Sind beide Größen ermittelt worden, stehen sie der Hauptiteration vollumfänglich zur Verfügung. Es bedarf während des Iterationsprozesses keiner weiteren Anpassung, so dass die für CHNC nötigen Modifikationen ausschließlich in der Phase zur Vorbereitung der Rechnung durchlaufen werden. In der Hauptrechnung ersetzen T_{cf} und $V_{Coul} + P(r)$ die entsprechenden Funktionen einer herkömmlichen HNC-Rechnung.

Desweiteren wurden zur Analyse des CHNC-Programms, seiner Vorteile gegenüber HNC und zur Verbesserung der Ergebnisse verschiedene Ansätze implementiert, wobei die wichtigsten in den Abschnitten Brückenfunktionen, Hochtemperaturstartnäherung und Dämpfungsmethoden erläutert wurden. Weitere Modifikationen des Programms, die ohne Ergebnis geblieben sind, sollen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

5. Ergebnisse der Arbeit

5.1. Grundsätzliches Verhalten von Paarverteilungsfunktionen und Strukturfaktoren

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war das Ermitteln eines allgemeinen Verständnisses für das Verhalten von HNC und CHNC bei der Berechnung der binären Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ und statischen Strukturfaktoren $S(k)$ bezüglich typischer Parameteränderungen. Von Interesse sind dabei insbesondere die Änderung der Ladung Z , der Teilchendichte der Ionen n_i , der Temperatur T sowie ein geändertes Verhältnis von Elektronentemperatur zu Ionentemperatur, T_e/T_i .

Auf der linken Seite der Abbildung 5.1 sieht man die Entwicklung des Strukturfaktors eines vollständig ionisierten Wasserstoffplasma bei $T = 5 \text{ eV}$, wie CHNC sie für eine ansteigende Teilchendichte n_i berechnet. Es sind alle partiellen Strukturfaktoren dargestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf die ionische Struktur $S_{ii}(k)$ gerichtet ist. Zu sehen ist die mit steigender Dichte sinkende Idealität, was sich in dem niedrigsten Wert für $S_{ii}(0)$ bei der größten Teilchendichte äußert. Das elektronische System verhält sich erwartungsgemäß analog. Auffällig ist, dass zwischen $n_i = 1,0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $n_i = 5,0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ein starker Sprung der Kurvenverläufe auftritt, der bei der gleichen Relation zwischen $n_i = 1,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und $n_i = 5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ noch nicht zu beobachten ist. Dies kann als Indiz für den Übergang des Kopplungsparameters Γ oder des Entartungsparameters Θ in den Bereich starker Korrelation oder Entartung angesehen werden. Während der Kopplungsparameter für alle Dichten bereits bei $\Gamma > 1,0$ liegt, fällt der Entartungsparameter für die angesprochenen Parameter in den Bereich starker Entartung, $\Theta < 1,0$, so dass Quanteneffekte entscheidenden Einfluss nehmen.

Die rechte Grafik in 5.1 zeigt, wie CHNC die Struktur eines Wasserstoffplasma bei $T = 2,5 \text{ eV}$ und einer Dichte von $n_i = 5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ berechnet, wenn die effektive Ladung geändert wird. Der ionische Strukturfaktor S_{ii} sinkt im Bereich kleiner k -Werte mit steigender Ladung Z , was über den sich aus den stärkeren Potentialkräften ergebenden Korrelationsanstieg zu erklären ist. Das System verhält sich weniger ideal wenn die effektive Ladung ansteigt, wobei die Staffelung der Werte bei $k = 0$ den Relationen der 5 beispielhaften Ladungszustände folgt. Es ist im Fall von Wasserstoff anzumerken, dass die Rechnungen Beispielcharakter haben, die interionischen Strukturen aber nur mit Einschränkungen wiedergeben können. Das

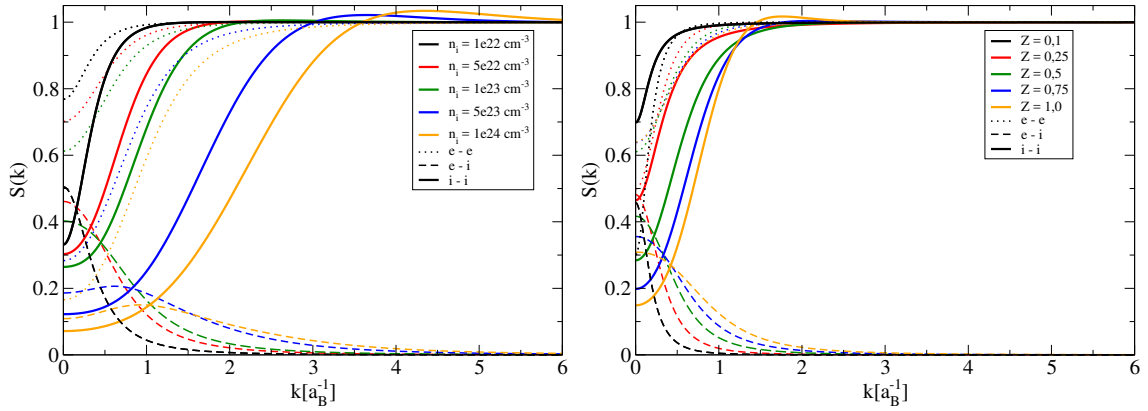


Abbildung 5.1.: Die Abbildungen zeigen das Verhalten des mit CHNC berechneten Strukturfaktors für ein Wasserstoffplasma mit steigender Dichte (links) und mit steigender effektiver Ladung (rechts). Im ersten Fall liegt die Temperatur des vollständig ionisierten Plasmas bei $T = 5 \text{ eV}$. Rechts wurde bei $T = 2,5 \text{ eV}$ und einer Dichte von $n_i = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ gerechnet.

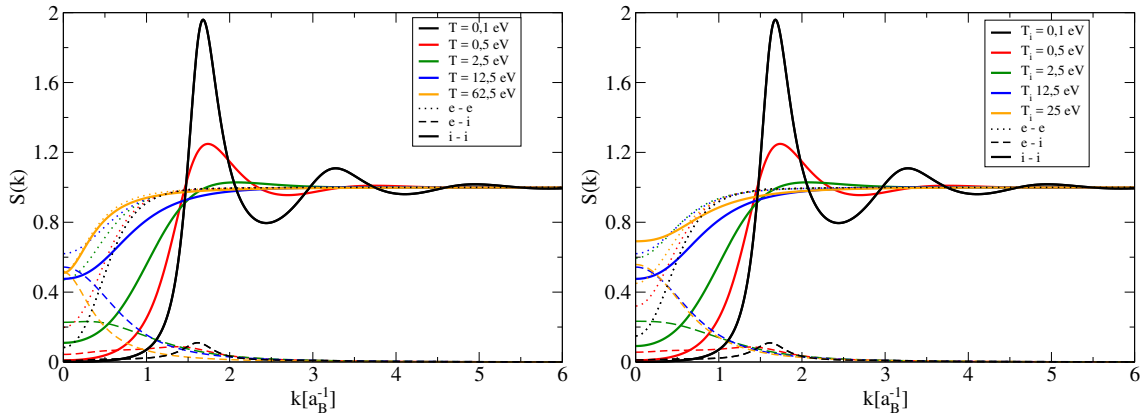


Abbildung 5.2.: Die Grafik links zeigt mit CHNC berechnete Strukturfaktoren für ein vollständig ionisiertes Wasserstoffplasma im Gleichgewicht für verschiedene Temperaturen. Die Teilchendichte beträgt $n_i = 1,0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Auf der rechten Seite wird bei gleicher Dichte und Ladung die Elektronentemperatur auf $T_e = 12,5 \text{ eV}$ festgesetzt, während sich die Ionentemperatur T_i aus dem Kälteren nähert und letztendlich T_e übersteigt.

grundsätzliche Verhalten der statischen Strukturfaktoren gleicht den Ergebnissen von Rechnungen für Aluminium oder Kohlenstoff. In diesen Fällen liegt aber in der Regel kein atomarer Anteil vor. Ist das Wasserstoffplasma nicht vollständig ionisiert, kann der atomare Anteil nicht hinreichend durch eine effektive Ladung beschrieben werden. Sie schwächt zwar das Potential zwischen den Ionen, berücksichtigt aber keine Kräfte zwischen neutralen Teilchen und den Elektronen oder Ionen. Die Abschwächung für ein System der Dichte n_i und einer Ladung $Z < 1,0$ wird überschätzt, basiert sie physikalisch doch nur auf der Störung der Abstoßung zwischen den Ionen durch neutrale Atome. Rechnet man hingegen für ein teilweise ionisiertes System mit entsprechend anteilig verringerter Dichte und $Z = 1,0$ nur das Ionensystem durch, so wird der Einfluss der Atome vollständig vernachlässigt. Das Programm CHNC ist grundsätzlich in der Lage, neutrale Teilchen zu behandeln. Auf Grund der Vielzahl an Potentialen, welche für alle Kombinationen zwischen Elektronen, Ionen und Atomen genutzt werden müssen, entbehrt der Ansatz in seiner jetzigen Form aber der nötigen Konsistenz, um verlässliche Ergebnisse zu liefern.

5.2. Vorteile von CHNC

In diesem Abschnitt sollen zunächst die grundsätzlichen Vorteile von CHNC-Rechnungen gegenüber der herkömmlichen HNC-Methode dargestellt werden. Ein fundamentaler Vorteil ergibt sich im Bereich starker Kopplung. Eine HNC-Rechnung mit zwei Komponenten hat im Bereich tiefer Temperatur $T < 5$ eV je nach Material schnell zu starken Divergenzen im Iterationsprozess geführt, die auch mit den vorgestellten Hilfsmethoden wie Dämpfung oder Hochtemperaturstartnäherung nicht kontrolliert werden konnten. Schon bei verhältnismäßig moderaten Teilchendichten im Bereich von $n_i \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ergab sich damit ein Bereich, für den keine Strukturdaten mehr erlangt werden konnten. CHNC liefert durch eine systembedingt kontrolliertere Behandlung der Korrelationen einen stabileren Iterationsprozess, der seinen Vorteil größtenteils auf numerischer Seite ausspielt. Eine Analyse der Abbruchbedingung der Iteration, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, liefert als auslösenden Faktor für die Einleitung einer Divergenz einen Nodalanteil, der für bestimmte Abstände in Relation zu den wirkenden Paarpotentialen einen zu großen Wert annimmt (siehe Anhang A.3). Durch die Anpassung der Elektronentemperatur wird dies in stärkerem Maße unterdrückt, wodurch sich für sehr hohe Dichten auch bei tiefen Temperaturen gute Strukturdaten berechnen lassen.

Als beispielhafte Rechnung soll hier zunächst Wasserstoff unter extrem hoher Kompression vorgestellt werden. Durch die verhältnismäßig tiefe Temperatur von $T = 0,34 \text{ eV}$ und einer enormen Ionendichte von $n_i = 1,8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ kann die durch die Nutzung von CHNC ermöglichte Erweiterung des Parameterbereichs aufgezeigt werden. HNC erreicht unter solchen Bedingungen keine stabile Iteration.

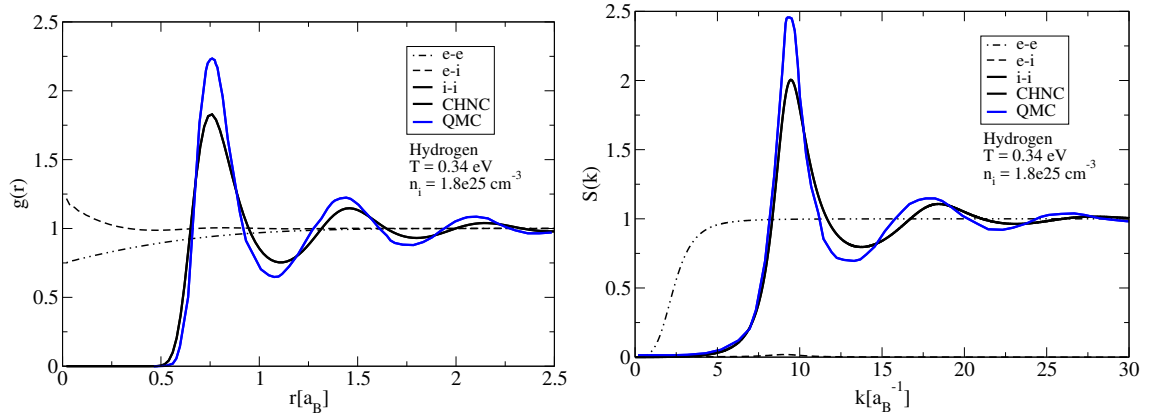


Abbildung 5.3.: Dargestellt sind die Paarverteilungsfunktionen $g_{ii}(r)$ (links) und statischen Strukturformfaktoren $S_{ii}(k)$ (rechts) eines Wasserstoffplasmas unter den Bedingungen $T = 0,34 \text{ eV}$ und $n_i = 1,8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$. Die blauen Kurven zeigen die Ergebnisse von QMC-Rechnungen durch Liberatore et al. [82], während die schwarzen Kurven die im Rahmen dieser Arbeit mit CHNC errechneten Strukturdaten darstellen [9].

Die Qualität der Ergebnisse kann durch einen Vergleich mit QMC-Rechnungen von Liberatore et al. evaluiert werden [81, 82]. Die Ergebnisse für die ionische Struktur sind in 5.3 dargestellt. Ersichtlich wird, dass trotz der extremen Bedingungen mit einem Kopplungsparameter $\Gamma \approx 180$ und einem Entartungsparameter $\theta \approx 0,04$ die CHNC-Rechnungen die qualitativen Eigenschaften des Systems durch gute Übereinstimmung der Extremumspositionen wiedergeben. Die Höhe der Maxima wird durch CHNC hingegen nicht reproduziert. Eine häufige Argumentation sieht die Gründe für diese Art der Abweichung in der Vernachlässigung der Brückenfunktionen, die bei hohen Kopplungsparametern eine immer größere Rolle spielen. Kontrollrechnungen konnten dies nicht bestätigen. Beide Methoden ermitteln für Wasserstoff unter solchen Bedingungen Strukturen, wie sie für Systeme mit ultrahoher Dichte typisch sind. Die Paarverteilungsfunktionen g_{ii} weisen die für Fluide typischen Oszillationen auf.

5.3. Strukturdatenrechnungen

Mit dem Programm CHNC wurden umfangreiche Studien zu den Struktureigenschaften von Materialien durchgeführt, die in der aktuellen Wissenschaft für Experimente im Bereich warmer dichter Materie relevant sind. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde immer wieder nach Möglichkeiten gesucht, das Programm dahingehend zu verbessern, dass die simulierten Strukturen die in Experimenten ermittelten Eigenschaften wiedergeben. Ferner war es ein Ziel, auch gute Übereinstimmungen

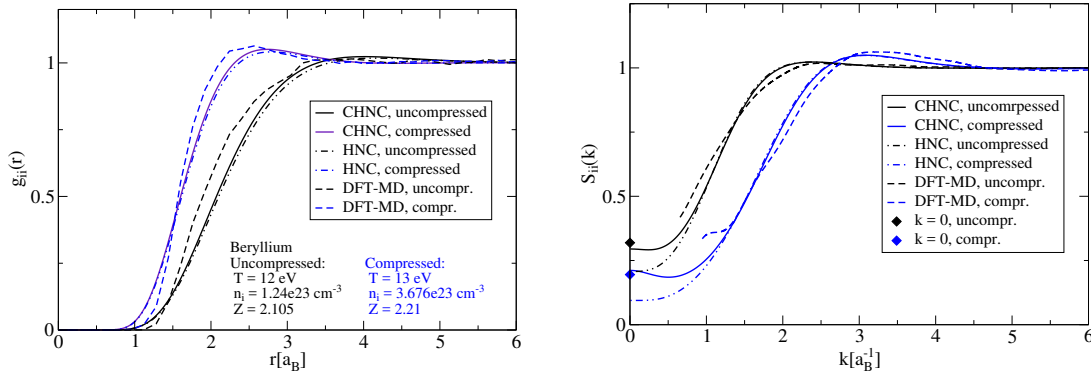


Abbildung 5.4.: Die Abbildungen zeigen die Paarverteilungsfunktionen und Strukturfaktoren, wie sie mit DFT-MD (gestrichelt, Plagemann et al. [100]), HNC (Strich-Punkt) und CHNC [9] für unkomprimiertes (u) und komprimiertes (c) Beryllium berechnet wurden. Deutlich wird die verbesserte Übereinstimmung von CHNC und DFT-MD bei $S(0)$. Die Plasmaparameter liegen bei $n_i^u = 1,24 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $T^u = 12 \text{ eV}$, sowie $T^c = 13 \text{ eV}$ und $n_i^c = 3,676 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Über DFT-MD wurden daraus effektive Ladungen von $Z^u = 2,105$ und $Z^c = 2,21$ berechnet. Für die HNC-Rechnung kam das Deutsch-Potential zum Einsatz.

mit den Ergebnissen zu erhalten, die durch numerisch und zeitlich wesentlich aufwendigere ab-initio-Simulationen gewonnen wurden. In dem nun folgenden Abschnitt sollen an Hand von Rechnungen zu Aluminium, Beryllium, Lithium, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff die Möglichkeiten dargelegt werden, mit CHNC Strukturdaten von hoher Qualität zu berechnen. Sie zeigen auf, dass das Programm im Rahmen der Begleitung von Experimenten genutzt werden kann, um rasch und zuverlässig grundlegende Parameter des untersuchten Materials zur Verfügung zu stellen. Damit sind im laufenden Betrieb ad hoc Anpassungen und Kontrollen möglich, die Experimentatoren mit aufwendigen Methoden wie QMC und QMD nicht zur Verfügung stehen.

Beryllium

Basierend auf Experimenten an Beryllium bei Festkörperdichte $n_i = 1,24 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und bei dreifacher Kompression $n_i = 3,676 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ wurden durch Plagemann et al. QMD-Simulationen durchgeführt [100]. Anlass waren die bereits 2003 durch Glenzer et al. veröffentlichten experimentellen Daten [40], sowie die Ergebnisse eines anschließenden Experiments von 2007 [41]. Die Auswertung der Röntgen-Streuspektren beider Experimente erregt auf Grund der großen Bedeutung von Beryllium für astrophysikalische Modelle und als Ablatormaterial für ICF-Experimente noch immer

großes Interesse [5, 80, 113]. Hierbei ist die Beobachtung von Plasmonen hervorzuheben, die 2007 erstmals geglückt ist. In diesem Fall lag somit eine Streuung an den kollektiven Moden der Elektronen vor, die wie ein synchron resonant schwingendes Teilchenensemble einen entsprechenden Streubeitrag erzeugen. Für das vorliegende Plasma wurde ein Streuparameter von $\alpha = 1,6$ berechnet [41], womit die Bedingungen für das Auflösen kollektiver Effekte erreicht wurden. In dem Experiment von 2003 lag ein Wert von $\alpha < 1,0$ vor, was zur Auflösung der einzelnen Elektronen in der Abschirmwolke führt und somit die Detektion von Plasmonen unmöglich macht. Die Streudaten für komprimiertes Beryllium bei dreifacher Festkörperdichte entstammen einem Experiment an der Omega Laser Facility, dessen Ergebnisse 2009 von Lee et al. veröffentlicht wurden [78]. Unter Ausnutzung der Chihara-Formel (2.4.11) wurden den verfügbaren Streudaten zunächst grundlegende Plasmaparameter entnommen [41]. Die Analysen ergaben eine Ionendichte von $n_i^u = 1,24 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von $T^u = 12 \text{ eV}$ für unkomprimiertes Beryllium, während für den verdichteten Fall die Temperatur mit $T^c = 13 \text{ eV}$ geringfügig höher ausfällt und eine annähernd dreifache Ionendichte $n_i^c = 3,676 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt wurde. Mittels DFT-MD-Rechnungen wurden effektive Ladungen von $Z^u = 2,105$ und $Z^c = 2,21$ ermittelt. In beiden Fällen ergibt sich ein Kopplungsparameter von $\Gamma > 2,0$, womit die Systeme als stark gekoppelt ausgewiesen sind. Die Werte liegen dennoch weit unter $\Gamma = 20$, was die Nutzung einer Brückenfunktion in den HNC- und CHNC-Rechnungen erfordern würde. Für Beryllium bei diesen Parametern wurden bereits von Kathrin Wünsch und Volker Schwarz HNC-Rechnungen durchgeführt [107, 125].

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten HNC- und CHNC-Rechnung, sowie die Paarverteilungsfunktionen $g_{ii}(r)$ und Strukturfaktoren $S_{ii}(k)$ der DFT-MD-Rechnungen von Plagemann et al. [100]. Es lässt sich dabei zunächst feststellen, dass die drei Methoden eine gute qualitative Übereinstimmung aufweisen. Im Detail fällt jedoch auf, dass der Strukturfaktor für kleine k durch HNC offenbar unterschätzt wird. Dieser Makel wird durch Nutzung von CHNC behoben. DFT-MD-Rechnungen stehen in diesem Bereich keine detaillierten Informationen zur Verfügung. Die Ursache liegt in der endlichen Boxlänge, die keine langreichweitige Auflösung ermöglicht, was sich in den Impulsraum zu kleinen k übersetzt. Über die isotherme Kompressibilität (2.4.13) lässt sich dennoch ein Wert für $S(0)$ gewinnen. CHNC und DFT-MD stimmen in diesem sehr gut überein.

Es soll nun abschließend noch die methodenunabhängige Analyse der Ergebnisse erfolgen. Es liegen für beide Systeme, unkomprimiert und komprimiert, hohe Temperaturen von $T > 10 \text{ eV}$ vor, womit sich keine ausgeprägten Strukturen mehr ergeben. Entsprechend flach fallen die Maxima der Paarverteilungsfunktionen aus. Mit der Verdichtung auf dreifache Festkörperdichte verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ionen zu kleineren interionischen Abständen. Für den Strukturfaktor ergibt sich das reziproke Verhalten. Der Zusammenhang zwischen $S(0)$ und der

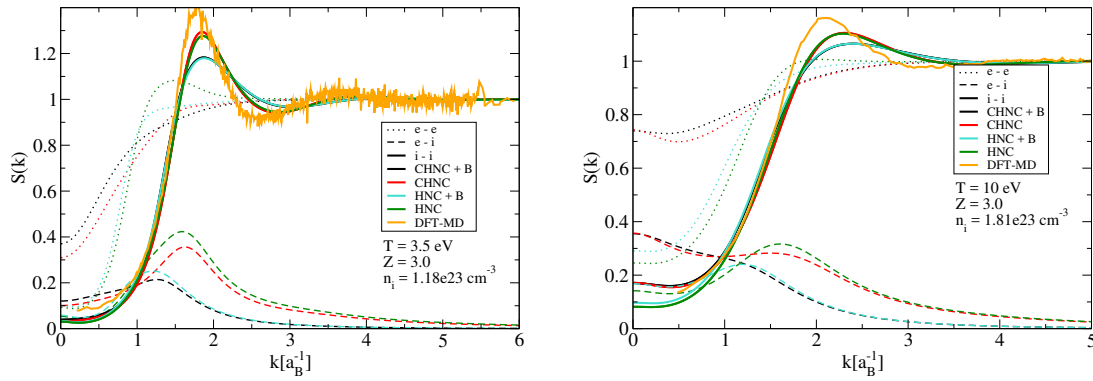


Abbildung 5.5.: Dargestellt sind Strukturfaktoren für Aluminium für zwei unterschiedliche Temperaturen, wobei die Dichten auch leicht variieren. Die Grafiken zeigen den Vergleich zwischen CHNC und HNC, mit (+B) und ohne Brückenterm, sowie DFT-MD-Rechnungen.

Kompressibilität spiegelt sich dahingehend wieder, dass das bereits komprimierte Beryllium einen niedrigeren Wert aufweist, woraus sich ein geringeres Kompressionsvermögen ableitet. Auffällig ist das insbesondere für komprimiertes Beryllium erkennbare Minimum des Strukturfaktors bei $k \approx 0,5$. Ein solcher Verlauf ist ein verhältnismäßig seltenes Phänomen. Evans und Sluckin stellten in einer Veröffentlichung von 1981 [31] theoretische Modelle zur Beschreibung und Erklärung des Minimums mit Hilfe von Lennard-Jones-Fluiden vor. Bei verdünntem Argon konnte mit diesem Modell in der Nähe des Tripelpunkts ein Minimum des Strukturfaktors bei kleinen k berechnet werden. Ursächlich sei der im Gegensatz zum repulsiven Term dichteunabhängige attraktive Term des Potentials, welcher zu einem Umschwenken des Vorzeichens im Verlauf des Strukturfaktors mit der Dichte führt.

Beryllium liefert bei den hier untersuchten Parametern jedoch keine der Voraussetzungen, die nach dieser Theorie zu einem Minimum führen sollten. Vielmehr tritt der Effekt verstärkt bei besonders hoher Dichte auf. Auch liefert CHNC über das Potential keine direkt attraktiven Beiträge für das Ionensystem. Entsprechender Einfluss kann ausschließliche durch die Ionen-Elektron-Terme in die Rechnung einfließen.

Aluminium

Aluminium ist im Bereich der warmen dichten Materie Gegenstand intensiver Untersuchungen [24, 35, 86, 87, 103, 127]. Die leichte Verfügbarkeit und experimentelle Handhabung haben es zu einem bevorzugten Material für XRTS- und Beugungsexperimente werden lassen, so dass über einen breiten Parameterbereich experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Die theoretische Auswertung fällt entsprechend umfangreich aus. Mit Hilfe von Simulationen wie DFT-MD und QMC wurden we-

sentliche thermodynamische und strukturelle Eigenschaften bestimmt und mit Experimenten verglichen.

Es soll hier beispielhaft ein Vergleich zwischen CHNC, HNC und DFT-MD [105] vorgestellt werden, wobei für erstgenannte auch Brückenterme zum Einsatz kommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Aluminium wird für die meisten Fälle in einem moderaten Temperaturbereich von $T < 15$ eV als dreifach ionisiert angenommen, was auf Grund der vernachlässigbaren Anteile höherer Ionisierung und der grundsätzlich metallischen Eigenschaften von Aluminium als hinreichend genau gilt. Verglichen wurden zwei Temperaturen bei $T = 3,5$ eV und $T = 10$ eV mit leicht unterschiedlichen Dichten von $n_i = 1,18 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $n_i = 1,81 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Die Grafiken heben den ionischen Strukturfaktor hervor, wobei für HNC und CHNC auch die übrigen Kombinationen dargestellt sind.

An Hand der gewählten Beispiele lassen sich mehrere Erkenntnisse erläutern. Der grundsätzliche Strukturtrend, der mit DFT-MD berechnet wurde, lässt sich durch beide HNC-Methoden bestätigen, wobei es Abweichungen bei der Höhe und Position der Maxima gibt. Der Bereich kleiner k wird für den ionischen Strukturfaktor S_{ii} von allen Methoden ähnlich berechnet. Mit steigender Temperatur wird der Unterschied zwischen HNC und CHNC geringer. Das ist auf Grund der abnehmenden Quanteneffekte im System auch zu erwarten, durch deren Behandlung sich die Methoden hauptsächlich unterscheiden. Der Einfluss der Brückenfunktion fällt moderat aus und sinkt mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten ist ebenfalls zu erwarten. Die mit der Brückenfunktion behandelten Korrelationen tragen im Bereich stärkerer Kopplung ebenfalls stärker bei. Bestätigt werden kann auch der Trend, dass Brückenfunktionen in HNC und CHNC die Ausprägung des Maximums schwächen. Die Mitnahme der starken kurzreichweitigen Wechselwirkungen legt in der Regel die Vermutung nahe, dass Strukturbildung begünstigt wird. Eine genaue Erklärung der gegenteiligen Wirkung lässt sich auf Grund der komplexen Korrelationen zwischen den Termen der einzelnen Komponenten in der OZR nicht leicht erbringen, so dass das Verhalten zunächst als Erkenntnis hingenommen werden muss.

Gravierende Unterschiede werden ersichtlich, wenn man sich die Ergebnisse der elektronischen Strukturfaktoren S_{ee} und des Mischterms S_{ei} anschaut. Sowohl zwischen den Methoden, als auch der Einfluss des Brückenterms werden hier deutlich sichtbar. Die primäre Wirkung des CHNC-Ansatzes setzt in einer Modifikation der Temperatur des Elektronensystems an. Entsprechend große Unterschiede zwischen HNC und CHNC werden somit für den elektronischen Strukturfaktor sichtbar. Insbesondere für $k \rightarrow 0$ ergeben sich starke Abweichungen, die mit steigender Temperatur deutlich zunehmen. Der Brückenterm hingegen modifiziert bei $T = 10$ eV einen Bereich bei kleinen $k < 2,0 \text{ a}_B^{-1}$, was sich mit sinkender Temperatur zum Nullpunkt verschiebt. Für den Elektron-Ion-Strukturfaktor gilt ähnliches, wobei er seine ausgeprägte Struktur mit steigender Temperatur hält. Zudem ähnelt sich der qualitative Verlauf von S_{ei} für HNC und CHNC bei der kleineren Temperatur noch, was bei $T = 10$ eV jedoch nicht mehr gilt. Während sich ein Anstieg der Temperatur somit

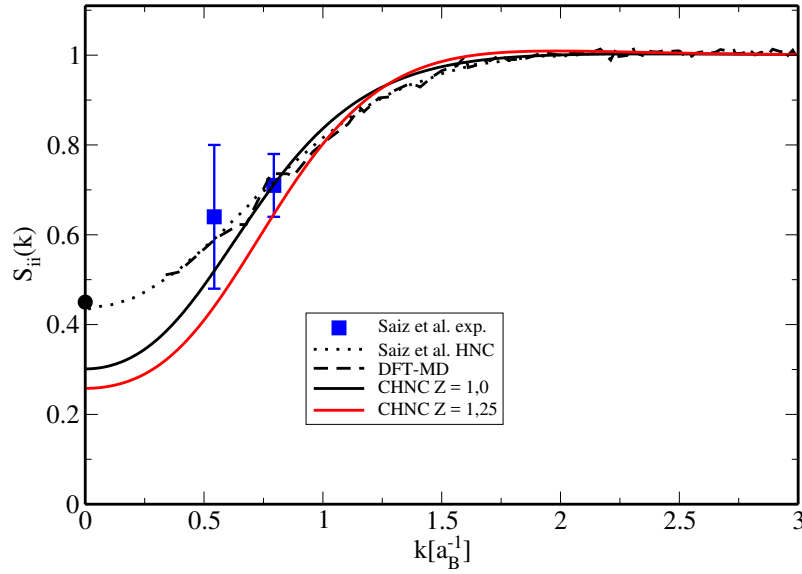


Abbildung 5.6.: Die Abbildung zeigt ionische Strukturfaktoren S_{ii} für Lithium bei einer Temperatur von $T = 4,5 \text{ eV}$. Die Massendichte beträgt $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$. Gezeigt werden Ergebnisse von Saiz et al. [106], bestehend aus den experimentellen Daten sowie Einkomponenten-HNC-Rechnungen, DFT-MD Ergebnisse von Witte et al. [124], sowie die CHNC-Resultate dieser Arbeit.

auf eine Annäherung beider Methoden im ionischen Verhalten auswirkt, erfahren das elektronische Partialsystem und der Wechselwirkungsterm zwischen Elektron und Ion immer deutlichere Abweichungen. Eine Erklärung kann der relative Anstieg der Elektronentemperatur durch die Methode der klassischen Fluide in CHNC liefern. Er fällt mit steigender Systemtemperatur T immer größer aus, was das Elektronensystem in CHNC schneller in einen idealen Bereich führt, als es bei HNC der Fall ist, wo die Temperatur des Elektronensystems langsamer und im Gleichgewicht mit dem Ionensystem wächst.

Lithium

Als Vertreter der Alkalimetalle mit niedriger Ordnungszahl soll Lithium vorgestellt werden. Der bevorzugte Ladungszustand in einem Plasma wird mit leerer 2s-Schale Li^+ sein. Ein Aufbrechen der dann vorliegenden Heliumkonfiguration wird erst bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten sein. Es sollen hier Ergebnisse zu einem Experiment von Saiz et al. [106] vorgestellt werden. Ziel des Experiments war insbesondere die Untersuchung des Grenzbereichs langer Wellenlängen, was übersetzt in den Strukturfaktor den Bereich kleiner k -Werte entspricht. Somit wurde gerade der Bereich untersucht, in dem die theoretischen Modelle die größten Unterschiede auf-

weisen können. Die Ergebnisse sollen Aussagen darüber zulassen, welche theoretische Basis das Strukturverhalten von Lithium am besten beschreibt. Dafür wurde eine $d = 250 \mu\text{m}$ dicke Lithiumfolie mit einem optischen Laser erhitzt und anschließend ein Röntgenstreuungsspektrum unter 2 Winkeln aufgenommen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Es wird zunächst von einer Dichte von $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ und einer Temperatur von $T = 4,5 \text{ eV}$ ausgegangen. Dargestellt sind die experimentellen Ergebnisse von Saiz et al. sowie eine erste Auswertung mittels einkomponentiger HNC-Rechnungen aus der gleichen Arbeit [106]. Ausserdem sind die ionischen Strukturfaktoren von Witte et al. [124] dargestellt, die mit DFT-MD-Rechnungen bestimmt wurden. Verglichen wird mit den CHNC-Ergebnissen dieser Arbeit. Auswertungen der Rechnungen von Witte et al. haben ergeben, dass eine Ladung von $Z \approx 1,0$ wahrscheinlicher ist. Comptra liefert für die dargestellten Bedingungen eine Plasmakomposition, die auf eine Ladung von $Z \approx 1,25$ schließen lässt. Es wurden daher CHNC-Rechnungen mit beiden effektiven Ladungen durchgeführt. Es zeigt sich zunächst, dass die Methoden mit Abstrichen die experimentellen Ergebnisse reproduzieren. Bei $k \approx 0,75$ zeigt lediglich die CHNC-Rechnung mit $Z = 1,25$ eine deutliche Abweichung. Die übrigen Modelle variieren erst mit sinkendem k . Der experimentelle Wert bei $k \approx 0,5$ wird von keiner Methode überzeugend reproduziert, jedoch liegen alle im unteren Fehlerbereich des Experiments. Die CHNC-Rechnungen mit höherer effektiver Ladung bildet erneut eine Ausnahme. Die durch DFT-MD vorhergesagte Ladung von $Z \approx 1,0$ wird somit durch CHNC bestätigt. COMPTRA liefert für Lithium unter den vorliegenden Bedingungen offenbar eine zu hohe Ladung.

Saiz et al. haben in ihren Auswertungen ebenfalls eine effektive Ladung für das System bestimmt und kommen auf eine Ladung von $Z = 1,35 \pm 0,1$. Mit diesem Wert wurden HNC-Rechnungen mit einem nicht näher spezifizierten Potential durchgeführt. Sie liefern die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und den DFT-MD-Rechnungen von Witte et al. Da es sich um Einkomponentenrechnungen handelt, ist davon auszugehen, dass mit einer Art Yukawa-Potential gearbeitet wurde. Der schwarze Punkt bei $k = 0$ stellt den aus der isothermen Kompressibilität (2.4.13) gewonnenen Wert für $S(0)$ der DFT-MD von Witte et al. dar. CHNC unterschätzt diesen Bereich im Vergleich zu den übrigen Methoden. Die genaue Ursache ist bei den untersuchten Parametern schwer auszumachen. Die Dichte ist verhältnismäßig gering, die Temperatur mit $T = 4,5 \text{ eV}$ moderat und es liegt lediglich einfach Ladung vor. Über alle Rechnungen hinweg konnte beobachtet jedoch werden, dass sowohl HNC als auch CHNC dazu neigen, bei dünnen Systemen mit einfach geladenen Ionen nur eine sehr schwache Abschirmung zu berechnen. Die Elektronen sind im Vergleich zu DFT-MD und QMC somit homogener verteilt, was dazu führt, dass die Ionen eine stärkere Abstoßung erfahren. Entsprechend verringert sich die Kompressibilität, was den Wert für $S(0)$ drückt.

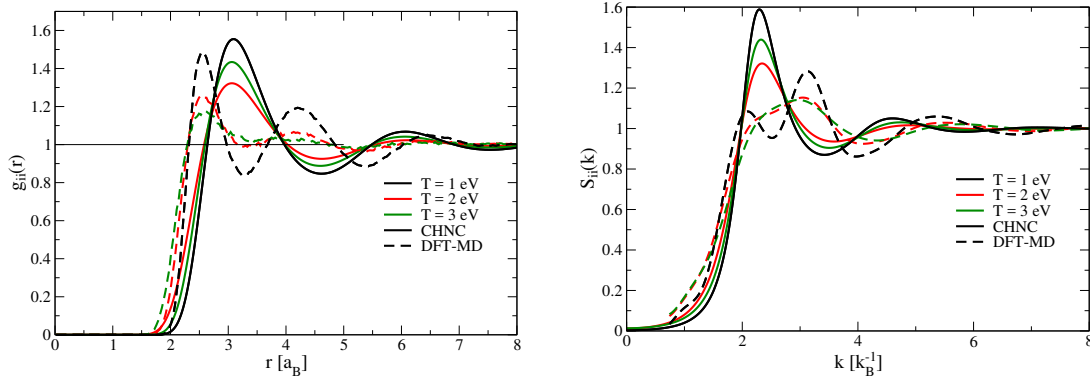


Abbildung 5.7.: Die Abbildungen zeigen die Paarverteilungsfunktion $g_{ii}(r)$ und den Strukturfaktor $S_{ii}(k)$ für ein Kohlenstoffplasma bei einer Ionendichte von $n_i = 2,5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, was in etwa einer Massedichte von $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$ entspricht. Die Methoden DFT-MD und CHNC werden für drei Temperaturen gegenübergestellt, wobei sich klar herausstellt, dass CHNC nicht in der Lage ist, die komplizierten Strukturen zu reproduzieren.

Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein Element, an dem aktuell intensive Forschung betrieben wird [11, 44, 69, 97, 123]. Es kommt in vielen Phasen mit aussergewöhnlichen Eigenschaften vor, von denen insbesondere der Bereich bei sehr hohen Drücken und Temperaturen über $T = 5000 \text{ K}$ noch wenig verstanden ist. Ferner ist es für die Beschreibung von astrophysikalischen Objekten von großer Bedeutung und kommt beispielsweise in flüssiger Form im inneren großer Planeten wie Neptune und Uranus vor. Kohlenstoff bietet zudem die Möglichkeit, CHNC für einen Härtefall zu testen. Der Grund liegt darin, dass es für Temperaturen im Bereich weniger Elektronenvolt und im Umfeld der Festkörperdichte von Diamant komplizierte Strukturen bildet, bei der sich zwei flüssige Verhalten überlagern. Im konkreten Fall liegen DFT-MD-Rechnungen von Plagemann et al. [99] vor, die Kohlenstoff bei $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$ und Temperaturen zwischen $T = (1 - 3) \text{ eV}$ untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die mit DFT-MD berechneten Strukturfaktoren $S_{ii}(k)$ zeigen für $T = 1 \text{ eV}$ deutlich ein dem Hauptmaximum vorgelagertes Nebenmaximum. Mit steigender Temperatur zeigt sich dieses Verhalten immer weniger ausgeprägt, bleibt aber deutlich als Störung der regulären Oszillation einer fluiden Struktur sichtbar. Ein derartiges Nebenmaximum kann als Zeichen für eine langreichweitige Überstruktur im System gewertet werden. Daraus lässt sich ableiten, dass CHNC nicht in der Lage sein sollte, die Strukturfaktoren zu reproduzieren. Die binär definierte Behandlung der Korrelationen auf Basis paarweiser Potentiale kann so ein Verhalten nicht abbilden. Es werden stets zwei Teilchen in gegenseitiger Wechselwirkung berechnet und als fluide

Verteilung dargestellt. Für Plasmen ist dieser Ansatz ausreichend. Ergeben sich im System jedoch Fernstrukturen, wird die gleichzeitige Behandlung von drei Teilchen nötig. Denkbar wäre eine modifizierte OZR höherer Ordnung, die auf Grundlage von Dreiteilchenkorrelationen aus der BBGKY-Hierarchie abgeleitet wird. Die in Abbildung 5.7 dargestellten Strukturfaktoren aus CHNC-Rechnungen zeigen somit auch die erwarteten Abweichungen. Die Rechnungen gehen gemäß COMPTRA für die höchste Temperatur von dreifacher Ionisation aus, für kleinere T wird Kohlenstoff als zweifach ionisiert betrachtet. Die temperaturbedingte Aufweichung der stark ausgeprägten Oszillation ist beim Vergleich zwischen $T = 1$ eV und $T = 2$ eV zu sehen. Die bei Steigerung auf $T = 3$ eV erhöhte Ladung der Kohlenstoffionen wirkt der Aufweichung entgegen und lässt die Struktur für diese Temperatur wieder ausgeprägter erscheinen. Nebenmaxima kommen nicht vor.

Analog verhält es sich für die Paarverteilungsfunktionen $g_{ii}(r)$. Auch hier können die DFT-MD-Ergebnisse nicht reproduziert werden. Mit Hilfe der eingezeichneten Linie $g(r) = 1$ lässt sich gut erkennen, dass sich das Nebenmaxima des statischen Strukturfaktors im Ortsraum in eine Störung der Oszillation übersetzt. Die Betragsdifferenz der ersten zwei Maxima und dem dazwischenliegenden lokalen Minimum zur Linie $g(r) = 1$ schwankt ebenfalls, statt wie üblich kontinuierlich abzunehmen. Eindeutig erkennbar ist dieses Verhalten bei $T = 1$ eV. Für die höheren Temperaturen nimmt es ab, wobei das erste Minimum sogar über $g(r) = 1$ liegt. CHNC kann das erwartungsgemäß nicht wiedergeben. Was zunächst nicht überrascht, muss nicht unbedingt immer zutreffen. Sehr häufig lassen sich Auffälligkeiten der Strukturfaktoren im Ortsraum nicht so deutlich ausmachen, wie in diesem Beispiel. Die Paarverteilungsfunktionen zeigen dann nur geringfügige Abweichungen, während die Strukturfaktoren enorme Unterschiede aufweisen. In dem hier gewählten Beispiel sind die Abweichungen zwischen DFT-MD und CHNC aber in beiden Fällen sehr ausgeprägt.

Kohlenwasserstoffe

Numerische Umsetzungen von CHNC, die für Mehrkomponentensysteme ausgelegt sind, bieten die Möglichkeit, sich im Detail den komponentenweisen Einfluss auf die Struktureigenschaften anzuschauen [8, 9]. Voraussetzung dafür ist, dass eine hinreichend genaue Vorstellung der Zusammensetzung vorliegt. Rechnungen im physikalischen Modell berücksichtigen keine Aufspaltung nach Ionisationsstufen. Lediglich die Teilchenarten werden separiert betrachtet. Aus diesem Ansatz ergibt sich somit auch immer nur ein allgemein kumulierter oder gemittelter Beitrag für jede Art. Für viele Probleme ist eine genauere Auflösung nach Ladungszuständen nicht weiter relevant. Es kann aber für das Verständnis besonderer Phänomene durchaus interessant sein, den Einfluss der einzelnen Ionisationsstufen zu untersuchen. Treten in einem System beispielsweise plötzliche Sprünge oder Wendepunkte einer thermodynamischen Größe auf, so ist die Analyse der Ladungszustände im System von besonderem

Interesse. Mit CHNC lassen sich Rechnungen mit beliebig vielen Ionisationsstufen realisieren, von denen jede für sich auch manipuliert werden kann, um die Änderung ihres spezifischen Beitrags zu ermitteln.

Der Vorteil dieser Möglichkeiten greift jedoch erst, wenn fundierte Rechnungen zur Zusammensetzung des zu untersuchenden Systems vorliegen. Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf Kompositionsrechnungen, die mit dem Programm COMPTRA [75] berechnet wurden. Für die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen kann der Kohlenstoffanteil detailliert bis zu seiner höchsten Ionisationsstufe aufgeschlüsselt werden. Es liegen in diesem Fall Rechnungen mit bis zu acht Komponenten vor. Andererseits kann das betrachtete System auf drei Komponenten heruntergebrochen werden: Elektronen, Wasserstoff und Kohlenstoff. In diesem Fall wird das Kohlenstoffsystem mit einer effektiven Ladung behandelt. Daraus ergibt sich wiederum die Möglichkeit, zu untersuchen, wie die OZR intern einen totalen Strukturfaktor erstellt. Unter der Annahme, dass beispielsweise eine Rechnungen mit einer Komponente $C^{2,5+}$ dem totalen Strukturfaktor $S_{tot}(k)$ entspricht, der sich für ein System aus zu gleichen Anteilen C^{2+} und C^{3+} ergibt, kann man den Vergleich mit den theoretisch formulierten totalen Strukturfaktoren anstellen. Gleichung (2.4.9) sei hier als Beispiel für einen gewichtet formulierten Ansatz eines totalen Strukturfaktors genannt.

In einem der später folgenden Abschnitte werden Rechnungen zur Ermittlung der Hugoniotkurve für ein Kohlenwasserstoff mit gleichen Anteilen an Wasserstoff und Kohlenstoff vorgestellt. Als vorweggenommener Auszug aus diesen Rechnungen sollen hier beispielhaft einzelne Ergebnisse der CHNC-Rechnungen vorgestellt werden. Dabei soll sich zunächst auf die Art der komponentenweisen Behandlung der Ionisationsstufen konzentriert werden. Kohlenwasserstoffe unter extremen Bedingungen sind wie Kohlenstoff von besonderem Interesse bei der Modellierung der Struktur und Evolution von Planeten und Weißen Zwergen. Es ist zudem ein potentiell Ablatormaterial für die Fusionskapseln bei den Experimenten zur Trägheitsfusion am NIF. Eine genaue Kenntnis der Materialeigenschaften, insbesondere bei sehr hohen Dichten und Temperaturen, liegt somit im Fokus aktueller Untersuchungen [68].

Abbildung 5.8 zeigt für Zustände entlang einer Hugoniotkurve für Polystyrol die mittels CHNC berechneten Strukturfaktoren, wobei nur die relevantesten für die dominierende Ionisationsstufe von Kohlenstoff, C^{4+} , dargestellt sind. Zunächst lässt sich die mit steigender Temperatur zu erwartende Abschwächung auftretender Strukturbildung erkennen. Das Maximum des Kohlenstoffstrukturfaktors bei $k \approx 2 \text{ a}_B^{-1}$ verschwindet bei $T = 400000 \text{ K}$ annähernd. Der Verlauf des grün dargestellten Mischterms ist ähnlich. Besonders auffällig sind die Verhalten der Elektronen und des Kohlenstoffs bei kleinen k . Beide weisen große Sprünge auf, die jedoch zur höchsten Temperatur hin wieder abfallen. Erklärbar ist das durch die Wechsel des dominanten Beitrags zur Kompressibilität von der Temperatur auf die Dichte. Die Temperaturverdopplung bei moderat steigender Dichte führt zu einem sprunghaften

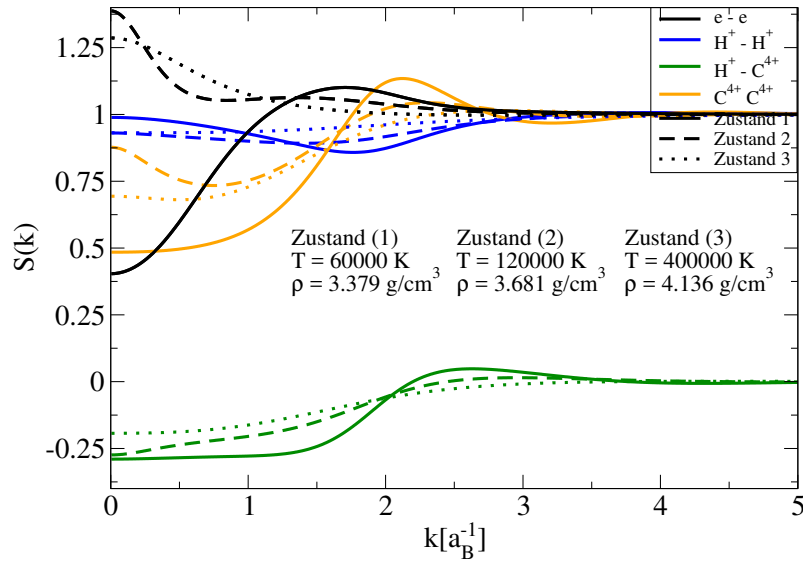


Abbildung 5.8.: Die Grafik zeigt den statischen Strukturfaktor einer CHNC-Rechnung für Polystyrol für drei Zustände entlang der Hugoniotkurve, ausgehend von Normalbedingungen.

Anstieg auf eine Art gesättigtes Niveau. Dadurch verliert die noch größere Temperaturänderung zum dritten Zustand an Bedeutung gegenüber der weiter steigenden Dichte. Ein leichter Abfall von $S(0)$ ist die Folge.

Desweiteren lässt sich für die gezeigten interionischen Strukturfaktoren zwischen den H^+ -Ionen und den C^{4+} -Ionen das schon zuvor für Beryllium erläuterte Verhalten erkennen. Die Strukturfaktoren weisen für kleine k ein Minimum auf und erfahren für $k \rightarrow 0$ einen erneuten Anstieg. Auch hier liegen die Dichten weit über den verdünnten Systemen, für die in [31] Erläuterungen gegeben werden. Besonders interessant ist hier zudem, dass das Wasserstoffpartialsystem Minima für die Zustände 1 und 2 aufweist, für die höchste Dichte und Temperatur aber nicht, während das Kohlenstoffpartialsystem bei der geringsten Dichte und Temperatur die klassische Struktur ohne Minimum annimmt. Der für Beryllium und in [31] erläuterte Verzeichentausch durch den Wechsel der Dominanz der abstoßenden Komponente zur anziehenden Komponente des Potentials lässt darauf schließen, dass sich zwischen den 3 hier dargestellten Zuständen wesentliche Physik ändert. Dabei findet er für die Partialsysteme des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs bei verschiedenen Parameteränderungen statt. CHNC arbeitet im Gegensatz zu den Modellen in [31] nicht mit Lennard-Jones-artigen Potentials. Die dort für das Minimum verantwortlich gemachten anziehenden und abstoßenden Komponenten müssen in den Mehrkomponentenrechnungen mit CHNC durch die Elektron-Ion-Korrelationen substituiert werden. Nur sie liefern während der Rechnung einen anziehenden Term in der OZR.

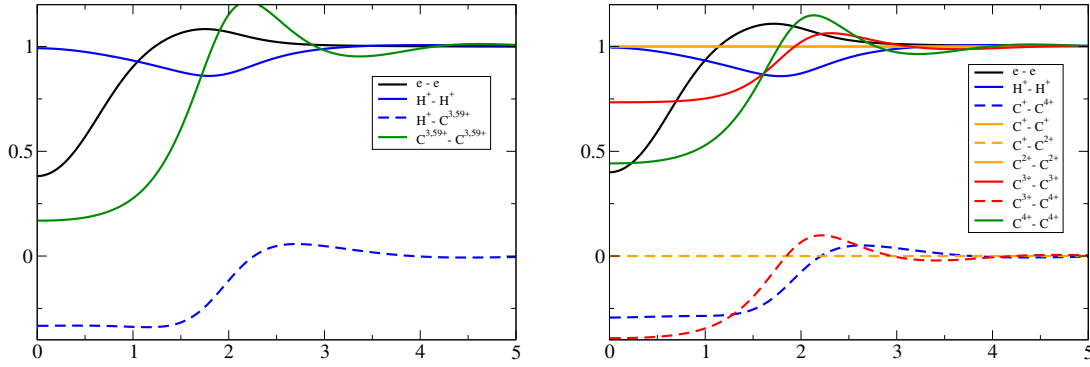


Abbildung 5.9.: Die Abbildungen zeigen die Strukturfaktoren, wie sie für ein 3-Komponenten- (links) und ein 6-Komponentensystem (rechts) berechnet wurden. Dargestellt sind die relevantesten Ionenstrukturfaktoren sowie $S_{ee}(k)$. Die Anteile für die nur sehr verdünnt vorkommenden Ionisationsstufen C^+ und C^{2+} wurden in Orange nur beispielhaft dargestellt und liegen auf Geraden bei $S(k) = 0$ und $S(k) = 1$. Die Plasmaparameter liegen bei $n_i = 1,56 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $T = 60000 \text{ K}$.

Eine Erklärung, warum dieses Verhalten, welches bisher nur für verdünnte Systeme beschrieben und analysiert wurde, hier bei solch hohen Dichten eine Rolle spielt, lässt sich möglicherweise über besonders starke Abschirmwolken aus Elektronen um die Ionen liefern. Sie liefern bei interionischen Betrachtungen einen anziehenden Anteil, wenn man annimmt, dass Ion a mit Ion b und den Elektronen in der Abschirmwolke um Ion b wechselwirkt. Der erste Term ist abstoßend, der zweite Term liefert durch die Bindung der Abschirmwolke an Ion B indirekt einen anziehenden Term zwischen a und b. Bei sehr hohen Ionendichten mit vielen Elektronen im System wird der Ion-Elektron-Strukturfaktor immer ausgeprägter, die Abschirmwolken stärker. Kohlenstoff C^{4+} liefert den höchsten Beitrag an Elektronen für das System und entwickelt die stärksten Anziehungskräfte zu ihnen. Dies würde auch den Unterschied zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff erklären. Zustand 1 weist den geringsten Anteil an C^{4+} auf. Ein entsprechend höherer Anteil an Elektronen kann sich um die Wasserstoffionen sammeln und den anziehenden Term stärken. Mit zunehmender Dichte und Temperatur steigt die Dominanz von C^{4+} im System und schwächt die Elektronenwolken um den Wasserstoff. Kohlenstoff sammelt den Hauptteil der Elektronen in seinen Abschirmwolken und erzeugt entsprechend ausgeprägte Minima. Zustand 3 liefert auf Grund der dichtebedingt abfallenden Komprimierbarkeit des Kohlenstoffs dann auch für dieses Partialsystem nur noch ein schwaches Minimum bei kleinen k .

In Abbildung 5.9 ist ein Vergleich zweier Rechnungen dargestellt, von denen eine das Kohlenstoffsystem vollständig mit vier beteiligten Ionisationsstufen aufschlüsselt, während die andere mit einer effektiven gemittelten Ladung durchgeführt

wurde. Dargestellt sind die auffälligsten Beiträge. Interessant ist hierbei der Vergleich, inwiefern sich diese Reduzierung auf eine Drei-Komponentenrechnung auf das Kohlenstoffsystem sowie die anderen beteiligten Komponenten auswirkt. Während der Wasserstoffstrukturfaktor nicht sichtbar verändert wurde, treten bei den Elektronen trotz unveränderter Gesamtelektronenzahl leichte Abweichungen um $S_{ee}(0)$ auf. Für Kohlenstoff wird ersichtlich, dass der mit effektiver Ladung berechnete Strukturfaktor qualitativ dem Verhalten der dominanten Spezies C^{4+} folgt. Es fällt jedoch auf, dass $S(0)$ deutliche Unterschiede aufweist, wobei die effektive Ladung einen niedrigeren Wert berechnet. Daraus lässt sich schließen, dass die zum Teil ins Negative gehenden Mischterme wie $C^{3+} - C^{4+}$ bei der Berechnung eines totalen Kohlenstoffstrukturfaktors einfließen. Dies ist insofern erwähnenswert, als dass nicht alle in der Literatur abgeleiteten Definitionen eines totalen Strukturfaktors die Mischterme beachten. Die OZR nimmt diese Anteile auch ohne Aufspaltung in alle Ionisationsstufen mit.

5.4. 2-Temperatur-Rechnungen

Ein Vorteil von HNC und CHNC ist die Möglichkeit, bei Rechnungen mit mindestens zwei Komponenten Nichtgleichgewichtszustände darstellen zu können. Unterscheiden sich das Elektronensystem und jenes der schweren Teilchen in den Temperaturen T_e und T_i , so liegt ein nicht equilibrierter Zustand vor. Relevant ist dies insbesondere für die Simulation des Zustands von Plasmaproben direkt nach dem Beschuss durch hochenergetische Laser. Die Laserfrequenz koppelt gut mit den leichten Elektronen und deponiert entsprechend den Großteil der insgesamt an die Materie abgegebenen Energie in deren Partialsystem. Die Ionen hingeben verbleiben auf Grund der hohen massebedingten Trägheit und entsprechender Plasmafrequenz kalt. Sie erfahren eine Erwärmung durch anschließend stattfindende Stöße mit den aufgeheizten Elektronen. Auf ultrakurzen Zeitskalen liegt somit ein Zwei-Temperatursystem vor.

In dieser Arbeit sollen die Untersuchungen vorgestellt werden, die mit HNC und CHNC für Rechnungen mit unterschiedlicher Ionen- und Elektronentemperatur durchgeführt wurden. Es soll dabei hervorgehoben werden, dass die bei solchen Rechnungen auftretende Wechselwirkungstemperatur im Zusammenwirken mit der OZR einer klaren Definition folgen muss, um nichtphysikalische Ergebnisse zu vermeiden. Ferner wird der Vergleich mit der Theorie von SVT hergestellt [109], der den Vorteil des Ansatzes auf Basis des geometrischen Mittels verdeutlicht, $T_{ei} = \sqrt{T_e T_i}$.

Abbildung 5.10 zeigt zunächst eine HNC-Rechnung, mit der die Unterschiede verdeutlicht werden sollen, die sich bei der Verwendung unterschiedlicher Ansätze für die Behandlung von T_{ei} ergeben. Hier dargestellt ist die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Formulierung über das geometrische Mittel, sowie der massengewichtete Ansatz nach SVT (2.9.1). Es ist zu betonen, dass letzterer eine modifi-

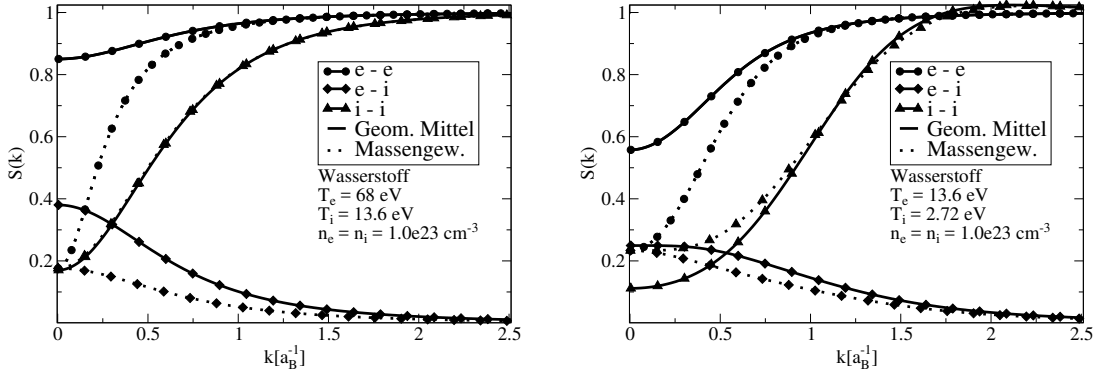


Abbildung 5.10.: Strukturfaktoren für ein Zwei-Temperatur-Wasserstoffplasma. Die Rechnungen wurden mit HNC durchgeführt und veranschaulichen zunächst die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ansätzen zur Berechnung der Wechselwirkungstemperatur T_{ei} . Dabei ist der Ansatz über das geometrische Mittel als durchgezogene Linie dargestellt, die massengewichtete Definition gepunktet.

zierte Form der OZR benötigt. Zu sehen ist zunächst, dass der SVT-Ansatz das aus Gleichgewichtssystemen bekannte Verhalten für einfach geladene Systeme konserviert, dass alle Strukturfaktoren der Partialkombinationen am Ursprung gleich sind, $S_{ee}(0) = S_{ei}(0) = S_{ii}(0)$. Durch den Zusammenhang des Strukturfaktors am Ursprung $S(0)$ mit der Kompressibilität lässt sich nun argumentieren, dass in einem Nichtgleichgewicht die Partialsysteme unterschiedlich zur Komprimierbarkeit beitragen sollten. Unter Verwendung der Definition (2.9.13) über das geometrische Mittel zeigen die Strukturfaktoren am Ursprung einen Zusammenhang (2.9.15), der über die Temperaturen der Partialsysteme bestimmt wird und somit zu unterschiedlichen Werten am Ursprung führt. Dies ermöglicht die zuvor angesprochene Interpretation als Folge der temperaturbedingt unterschiedlichen Beiträge zur Kompressibilität der Partialsysteme aus Elektronen und Ionen. Die heißeren Elektronen verhalten sich demnach idealer.

Es soll nun auf die angedeutete Einschränkung bei der Wahl einer Definition von T_{ei} für unmodifizierte OZR eingegangen werden. Abbildung 5.11 zeigt auf der rechten Seite die Ergebnisse zweier Rechnungen, die unter Nutzung von HNC für die gleichen Parameter durchgeführt wurden. Es soll Wasserstoff im Nichtgleichgewicht vorliegen, wobei die Elektronentemperatur bei $T_e = 13,6 \text{ eV}$ liegt, die Ionentemperatur bei $T_i = 2,72 \text{ eV}$. Es wird von einem vollionisierten Plasma mit einer Teilchendichte von $n_e = n_i = 1,0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ausgegangen. Die dargestellten Strukturfaktoren machen deutlich, dass für eine Mehrkomponentenrechnung mit unmodifizierten OZR die Wechselwirkungstemperatur ausschließlich über das geometrische Mittel $T_{ei} = \sqrt{T_e T_i}$ definiert werden darf. Sobald davon abgewichen wird, fallen die Werte

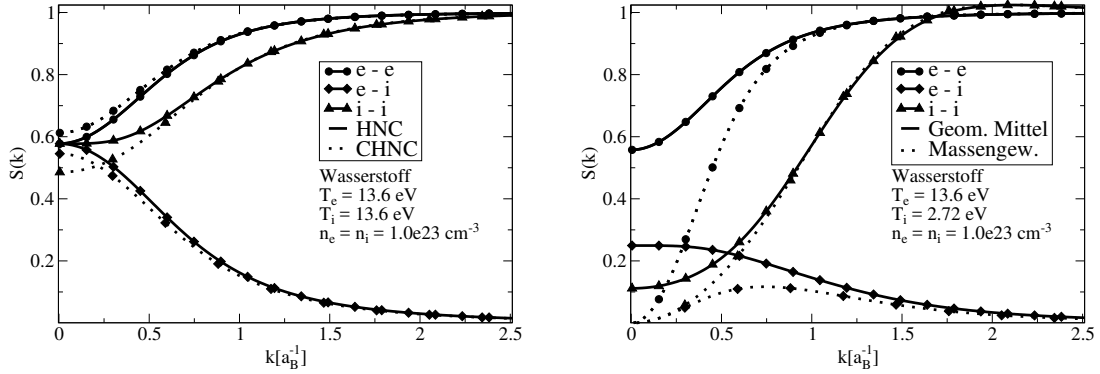


Abbildung 5.11.: Die linke Grafik zeigt den Vergleich der statischen Strukturfaktoren einer 1T-Rechnung zwischen HNC und CHNC. Die Aufspaltung in unterschiedliche Werte der Strukturfaktoren am Ursprung durch die Nutzung einer modifizierten Elektronentemperatur in CHNC wird deutlich. Rechts ist dargestellt, dass bei Abweichung der Wechselwirkungstemperatur T_{ei} vom geometrischen Mittel die Strukturfaktoren am Ursprung auf $S(k) = 0$ fallen.

für alle Partialsysteme am Ursprung auf $S(0) = 0$, was als unphysikalisch angesehen werden muss. Beispielhaft wird eine Rechnung unter Nutzung der Definition von SVT gezeigt. Es sei betont, dass die Stärke der Abweichung nicht relevant ist. Sobald T_{ei} von Gleichung (2.9.13) abweicht, schlägt das Verhalten am Ursprung um. Auch das ist als unphysikalisch anzusehen. Bewegt sich ein System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, sollte eine stetige strukturelle Reaktion zu beobachten sein.

Die linke Seite von Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft das durch CHNC veränderte Verhalten der Strukturfaktoren um den Ursprung im Gleichgewichtsfall. Der Ansatz, durch eine modifizierte Elektronentemperatur T_e die Ergebnisse der HNC Abschlussrelation an Referenzergebnisse aus QMC-Rechnungen anzupassen, führt letztendlich dazu, dass jede Rechnung intern im Nichtgleichgewicht stattfindet. Unabhängig von der physikalischen Temperatur des Systems ergeben sich somit auch die Auswirkungen auf die Strukturfaktoren im Bereich um $k = 0$, die zuvor diskutiert wurden. Während HNC im Gleichgewicht alle Strukturfaktoren der Partialsystem am Ursprung angleicht, $S_{ee}(0) = S_{ei}(0) = S_{ii}(0)$, löst CHNC dieses Verhalten nach (2.9.15) auf, da sich die Elektronentemperatur vom Ionensystem unterscheidet, $T_e > T_i$. Die zugeordneten Kompressibilitätsbeiträge weisen das Elektronensystem somit trotz thermodynamischen Gleichgewichts als idealer aus, während die schweren Ionen gegenüber der HNC-Rechnung bei gleichen Bedingungen einen geringeren Wert bei $k = 0$ aufweisen.

5.5. Bestimmung der Hugoniotkurve

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, zu evaluieren, inwieweit CHNC die Möglichkeit liefert, entlang der Hugoniotkurve Rechnungen durchzuführen. Es geht dabei insbesondere um die Berechnung der Kurve zum Verlauf von Druck und Kompression bei Schockexperimenten, die alle möglichen Endpunkte des Probenmaterials im Verlauf des Experiments darstellt, ausgehend von einer ursprünglichen Konfiguration, welche meist bei Raumtemperatur und -druck liegt. Bei einem einzelnen Beschuss der Probe folgt das Material dieser Hugoniotkurve, was von theoretische Seite bedeutet, dass man über einen sehr breiten Temperatur- und Dichtebereich zuverlässige Strukturdaten benötigt. Die drei wesentlichen Größen, Dichte ρ , Temperatur T und Druck p , überschreiten dabei mitunter mehrere Größenordnungen. Während die Dichte mit meist unter zehnfacher Kompression noch einen kleinen Bereich beschreibt, umfassen die Temperaturänderung nicht selten den Bereich $T = 300 \text{ K}$ bis $T > 1000000 \text{ K}$, was letztendlich Drücke bis in den Gigabarbereich nach sich zieht.

Ausnahmslos alle gängigen Methoden zur Berechnungen thermodynamischer Größen und Strukturdaten erfahren in einer derart weit aufgespannten Parameterebene Bereiche, in denen sie methodischen Schwächen unterliegen, welche die Rechnungen entweder enorm aufwendig werden lassen oder die Verlässlichkeit der Ergebnisse untergraben. DFT-MD läuft beispielsweise bei geringen Dichten und hohen Temperaturen in große Probleme bezüglich der Effizienz, auf Grund der nötigen Boxgröße beziehungsweise der hohen Anzahl an zu berücksichtigenden Elektronenbänder. HNC kann bei niedrigen Temperaturen und hohen Ladungszuständen oder Elektronendichten oft keine stabile Mehrkomponentenrechnung mehr garantieren. Ein möglicher Ausweg ist eine HNC-Rechnung mit einer Komponente, die für diese kritischen Parameter dann jedoch in der Regel unphysikalische Oszillationen bei den Paarverteilungsfunktionen und statischen Strukturfaktoren aufweist.

CHNC hat gegenüber HNC den Vorteil, dass bis in den Bereich hoher Koppelung und Entartung auch für Mehrkomponentensysteme stabile Rechnungen möglich sind. Damit besteht die Möglichkeit, die Methode auf ein breites Gitter aus Punkten entlang von Dichte- und Temperaturachsen anzuwenden. Es werden so die Basisdaten erlangt, aus denen Hugoniotkurven errechnet werden können. Zur effizienten Behandlung beliebiger Materialien wurde ein Programm entwickelt, das automatisiert entlang vorgegebener Parameterpfade das Hilfsprogramm COMPTRA aufruft und auswertet, um im Anschluss auf Basis der berechneten Plasmazusammensetzungen das Programm CHNC auszuführen. Der Ablauf wiederholt sich Punkt für Punkt bis der gesamte Parameterbereich diskretisiert auf bis über 1000 Stützstellen abgearbeitet wurde. Im Anschluss erfolgt die ebenfalls automatisierte Auswertung hinsichtlich der Berechnung von Druck p und innerer Energie U auf Basis der Strukturfaktoren nach (2.12.2). Der nun zur Verfügung stehende Satz an thermodynami-

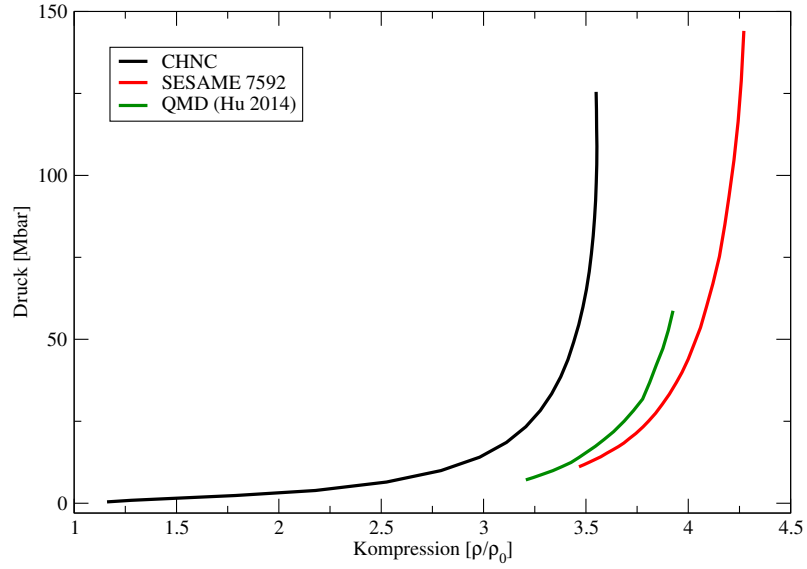


Abbildung 5.12.: Die Abbildung zeigt Ergebnisse zur Berechnung der Hugoniotkurve eines Kohlenwasserstoffplasmas, basierend auf den Ausgangsparametern $T_0 = 300$ K, $\varrho_0 = 1,085$ g/cm³ und $p_0 = 1$ bar. Die CHNC Ergebnisse sind in schwarz dargestellt und weichen deutlich von den grünen QMD-Ergebnissen von Hu et al. und der SESAME 7592 in rot ab.

schen Daten kann einem Hugoniotrechner als Grundlage dienen. Dieser analysiert den gesamten Datensatz gemäß Gleichung (A.1.6) und erzeugt somit für beliebige Anfangsbedingungen die zugehörige Hugoniotkurve. Der Ablauf erfordert einen geringen Rechenaufwand von wenigen Stunden ($t < 10$ h) auf einem aktuellen PC.

Kohlenwasserstoff

Ein erster Test des Verfahrens wurde für Kohlenwasserstoff durchgeführt. Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse auf Basis der CHNC-Rechnungen im Vergleich zu QMD-Rechnungen von Hu et al. und der SESAME 7592. Das Plasma wird hier aus einer Ausgangssituation unter Normalbedingungen bei $T_0 = 300$ K, $\varrho_0 = 1,085$ g/cm³ und $p_0 = 1$ bar heraus erhitzt und verdichtet. Es wird deutlich, dass die über CHNC berechneten Strukturfaktoren zu Drücken und inneren Energien führen, die bei der Berechnung der Hugoniotkurve wesentlich früher hohe Drücke annehmen. Im Vergleich zu den beiden anderen Kurven wird schon bei einer Kompression unter $\varrho/\varrho_0 = 3,5$ der Bereich von $p = 50$ Mbar überschritten, was gegenüber den QMD-Daten in etwa einer Abweichung um den Faktor 5 entspricht. Eine höhere Kompression als $\varrho/\varrho_0 = 3,5$ wird auf Basis der CHNC-Daten zudem nicht erreicht,

während andere Methoden unter diesen Parametern Kompressionen bis in den Bereich $\varrho/\varrho_0 > 4,0$ nahelegen. Erst bei derartiger Verdichtung werden zudem Drücken jenseits von $p = 50$ Mbar erreicht.

Es ist nun zu analysieren, wie CHNC derartige Abweichungen erfahren kann, und in welchen Parameterbereichen die Qualität der Ergebnisse Schwächen aufweist. Der frühe Anstieg des Drucks in Relation zur Kompression deutet darauf hin, dass der CHNC-Datensatz eine deutlich andere Entwicklung von Druck p und innerer Energie U über die Temperatur T und die Dichte ϱ mit sich bringt. Sie setzt somit in einem anderen Parameterbereich U und p in eine Relation zueinander, welche Gleichung (A.1.6) erfüllt. Die Berechnung der beiden Größen ist über (2.12.2) klar definiert. Die Entwicklung dieser Größen innerhalb des Parametergitters ist über den Strukturfaktor und das Coulombpotential bestimmt, so dass keine systematisch falsche Relation zwischen den beiden Größen auftreten kann, die durch den fehlerhaften Verlauf von nur einer thermodynamischen Größe, p oder U , zustande kommt. Aus Gleichung (A.1.6) ergibt sich nur eine weitere Abhängigkeit von der Dichte. Daraus folgt, dass sich bei definitionsgemäß festgelegtem Coulombpotential ausschließlich der Strukturfaktor $S(k)$ so mit der Dichte entwickeln kann, dass die Hugoniotgleichung in einem zu kleinen Kompressionen verschobenen Bereich erfüllt wird.

Die Berechnung der beiden Schlüsselgrößen Druck p und innerer Energie U erfolgt durch Integration über den Strukturfaktor. Für eine Analyse, inwiefern die über CHNC berechneten Strukturfaktoren $S(k)$ Abweichungen aufweisen, die im Vergleich zu anderen Methoden wie QMD zu schnell zu hohe Drücke liefern, muss diese Integration untersucht werden.

Aluminium

Auf Grund der unerwartet starken Abweichung bei Kohlenwasserstoff in Abbildung 5.12 wurde eine weitere Rechnung auf Basis von CHNC für Aluminium durchgeführt. Auch hier kam es zu enormen Abweichungen gegenüber gängigen SESAME-Daten. Diese sind sogar so gravierend, dass sich aus den Daten keine physikalisch sinnvolle Hugoniotkurve berechnen lässt. Für Aluminium liegen durch Witte et al. Strukturfaktoren in den hier relevanten Bereichen vor, die mit DFT-MD berechnet wurden. Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse von Rechnungen mit DFT-MD [124] und CHNC bei Festkörperdichte und verschiedenen Temperaturen. Es wird ersichtlich, dass im Bereich hoher Temperaturen um $T = 6$ eV eine gute Übereinstimmung zwischen den Methoden vorliegt. Eine Integration über den Strukturfaktor $S_{ii}(k)$ führt zu gleichen Ergebnissen mit vernachlässigbaren Abweichungen. Sinkt die Temperatur jedoch in den Bereich niedrigerer Temperaturen, so errechnet CHNC eine wesentlich ausgeprägtere Struktur, wobei das Maximum höher ausfällt und zusammen mit dem Verlauf bei kleinen k leicht verschoben ist. Mit Abstrichen entspricht der Struktur-

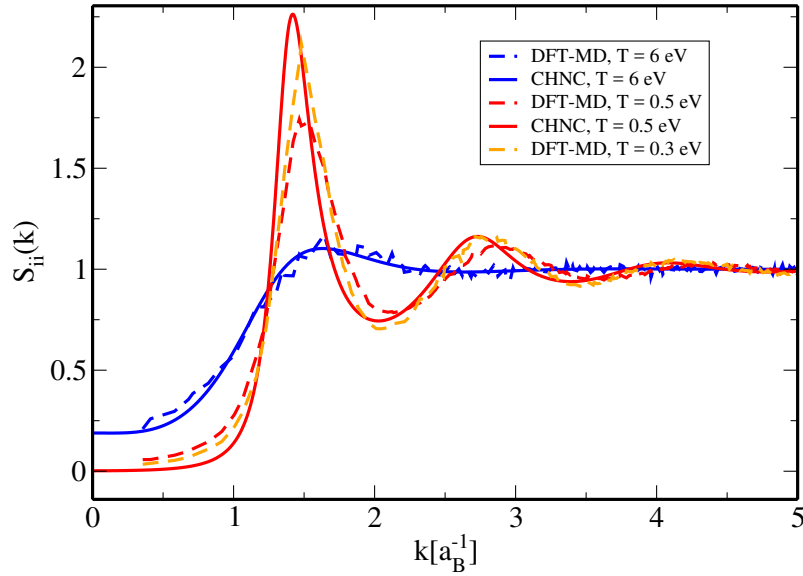


Abbildung 5.13.: Dargestellt sind Ion-Ion-Strukturfaktoren $S_{ii}(k)$, wie sie für ein Aluminiumplasma bei Festkörperdichte $\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$ für verschiedene Temperaturen mit Hilfe von DFT-MD und CHNC berechnet wurden.

faktor, den CHNC bei $T = 0,5 \text{ eV}$ berechnet, dem Ergebnis einer DFT-MD-Rechnung bei $T = 0,3 \text{ eV}$. Diese Abweichung wirkt sich auf das berechnete Integral aus und führt dazu, dass CHNC bei niedrigen Temperaturen Drücke und innere Energien liefert, die sich stark von DFT-MD unterscheiden. Die Korrelation wird offenbar überschätzt und beschreibt bei kleinen Temperaturen zu strukturierte Plasmazustände. Die durch CHNC berechnete Stärke und Überbewertung der Korrelationen nimmt im Bereich hoher Temperaturen ab und verschiebt so die Verläufe von Druck und Temperatur gegenüber den Ergebnissen von Witte et al.

Es bleibt zu analysieren, warum CHNC zu einer solchen Überschätzung der Korrelationen im Bereich kleiner Temperaturen neigt. Es scheint zunächst paradox, da die hohen Werte des Kopplungsparameters $\Gamma > 20$ in diesem Temperaturbereich die Nutzung einer Brückenfunktion erfordern sollte, welche zusätzlich kurzreichweitige Korrelationen berücksichtigt und die Strukturausprägung verstärken müsste. Um die methodischen Mängel von CHNC einzugrenzen, wurden mehrere Testrechnungen für Aluminium und Kohlenwasserstoff mit geänderten Parametern durchgeführt. Dabei wurde insbesondere der Einfluss der Brückenfunktion und einer effektiven, gemittelten Ladung ohne Aufschlüsselung der einzelnen Ladungszustände getestet. Beide Ansätze verändern die Strukturfaktoren nur marginal, so dass sich für die Hugoniotrechnungen nur minimale Verschiebungen ergeben.

Erweiterung um den Bindungsanteil

CHNC wurde für vollständig ionisierte Systeme entwickelt. Damit wird neben den festgestellten Unterschieden bei der Strukturberechnung die Vernachlässigung der Beiträge der Bindungszustände eine wesentliche Ursache für die Verschiebung der Hugoniotkurve sein. Aluminium weist gegenüber Kohlenstoff zudem über einen breiten Parameterbereich eine höhere Anzahl an gebundenen Elektronen auf, was den Einfluss des Korrelationsterms verstärkt. Dies erklärt, warum sich auf Basis von CHNC für Aluminium keine physikalisch sinnvolle Hugoniotkurve berechnen lässt.

Es stellt sich die Frage, inwiefern die Beiträge der gebundenen Elektronen behandelt werden können. Die volle Thermodynamik ist durch die totale freie Energie $F = F^0 + F_{ei}^0 + F_{ei}^1 + F_{ii}$ bestimmt. Der Anteil F_{ei}^0 ergibt sich aus der Wechselwirkung der Ionen mit den gebundenen Elektronen und kann über CHNC nicht direkt berechnet werden. Möglichkeiten, die den Term konsistent in die Methode aufnehmen, befinden sich aktuell in der Phase der Diskussion [22]. Ein anderer Ansatz besteht in der Summation über die Ionisationsenergie

$$U_b = \sum_i n_i \sum_{j < Z_i} E_j \quad (5.5.1)$$

für alle im System vorkommenden Ladungszustände. Die totale innere Energie berechnet sich dann aus der Summe beider Terme, $U_{\text{tot}} = U_b + U_{\text{CHNC}}$. Diese Methode bringt nicht den gewünschten Erfolg. Es hat sich herausgestellt, dass eine nachträgliche Behandlung der gebundenen Zustände kaum Einfluss auf den Verlauf der Hugoniotkurve nimmt. Der Ansatz ist auch nicht konsistent, da die gebundenen Zustände schon bei der Berechnung der Struktur nicht berücksichtigt werden. Zum jetzigen Zeitpunkt muss somit zum Ausdruck gebracht werden, dass CHNC keinen verlässlichen Datensatz für den Druck p und die innere Energie U liefert, der Berechnungen unter Nutzung der Hugoniotgleichung hinreichend genügt.

Résumé

Zum Abschluss des Kapitels soll ein vorweggenommenes Résumé der Ergebnisse zur Berechnung der Hugoniotkurve stehen. Es konnte gezeigt werden, dass CHNC in vielen Fällen bei der Berechnung der statischen Strukturfaktoren $S(k)$ die großen Geschwindigkeitsvorteile gegenüber DFT-MD oder MC ausspielen kann, ohne dabei die wesentlichen Strukturmerkmale der Systeme falsch zu beschreiben. Dennoch können die aktuell vorliegenden Defizite klar benannt werden. Bei geringen Temperaturen führt die Methode zu Abweichungen bei kleinen k . Für die Berechnung des Drucks p und der inneren Energie U ist das besonders kritisch, da sich die wesentlichen thermodynamischen Informationen der freien Teilchen aus diesem Bereich ergeben. Die Beiträge der gebundenen Elektronen werden zudem vollständig

vernachlässigt, was sich umso stärker auszuwirken scheint, je größer der Anteil der gebundenen Elektronen im System ist. Die Herausforderung wird darin bestehen, ein robustes, effektives Potential sowie eine Erweiterung von CHNC abzuleiten, die die Beiträge der gebundenen Elektronen hinreichend berücksichtigen und Strukturdetails bei geringen Temperaturen genauer beschreiben.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeiten zur Berechnung von strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften warmer, dichter Materie mit Hilfe von CHNC. Dazu wurde ein Programm entwickelt, das in großem Umfang Methoden und Modifikationen zur Verfügung stellt, mit denen CHNC für Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssysteme mit beliebig vielen Komponenten genutzt werden kann. Die Rechnungen, welche damit möglich sind, wurden in großer Vielzahl für verschiedene Systeme mit Elementen niedriger Ordnungszahl bis $Z = 13$ durchgeführt und mit Ergebnissen verglichen, die über HNC, DFT-MD und QMC erlangt wurden. Besonderes Augenmerk galt dabei der Qualität der berechneten Struktureigenschaften, sowie die Anwendbarkeit dieser auf Stoßwellenexperimente, wie sie beispielsweise am LLNL, SLAC, Sandia National Labs (alle USA), DESY (Deutschland) oder SACLA (Japan) durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden Rechnungen zu Wasserstoff, Beryllium, Kohlenstoff, Aluminium, Lithium und Kohlenwasserstoff in Parameterbereichen durchgeführt, die für die aktuellen Experimente relevant sind.

Eine wesentliche Erkenntnis, die gewonnen werden konnte, ist der enorme Vorteil von CHNC gegenüber HNC, was die Breite des Parameterbereichs bezüglich Temperatur T und Dichte ρ angeht, sowie die Güte der berechneten Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ und statischen Strukturfaktoren $S(k)$. Der tatsächliche Bereich, in dem HNC stabile Mehrkomponentenrechnungen erlaubt und physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert, beginnt für die meisten Teilchendichten $n_i > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ erst bei einer Temperatur von $T > 5 \text{ eV}$. CHNC hingegen liefert bis $T < 1 \text{ eV}$ qualitativ verlässliche Ergebnisse über die Struktur der behandelten Systeme. Beispielhaft wurde das in dieser Arbeit mit einer Rechnung für Wasserstoff bei einer extrem hohen Teilchendichte von $n_i = 1,8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. Die Temperatur lag für diesen Fall, der einen Vergleich zu QMC-Rechnungen von Liberatore et al. [82] bildet, bei $T = 0,34 \text{ eV}$. Für Mehrkomponentenrechnungen mit HNC stellen solche Bedingungen eine große Hürde dar. CHNC hält dem Vergleich mit QMC bezüglich der Struktureigenschaften solch hochverdichteten Wasserstoffs stand.

Im Detail ergeben sich jedoch auch mit CHNC Schwächen, was die thermodynamische Eigenschaften betrifft. So liegen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen $T < 2 \text{ eV}$ stets Abweichungen gegenüber experimentellen Daten und Ergebnissen von DFT-MD- und QMC-Rechnungen vor, wenn man sich die statischen Strukturfaktoren bei kleinen k und insbesondere die Höhe der Maxima anschaut. Diese

Diskrepanzen haben unmittelbare Auswirkungen auf thermodynamische Größen wie Druck p und innere Energie U , welche sich durch Integration über den Strukturfaktor berechnen lassen. Mit steigender Temperatur werden diese Abweichungen gegenüber den numerisch wesentlich aufwendigeren Methoden immer geringer, wobei sich die Annäherung mit CHNC deutlich schneller vollzieht. Für Beryllium konnte dies für Parameterbereiche gezeigt werden, die als Vergleich mit QMD-Rechnungen von Plagemann et al. [100] gewählt wurden. Sie basieren auf Experimenten für unkomprimiertes und dreifach komprimiertes Beryllium bei $n_i^u = 1,24 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $T^u = 12 \text{ eV}$, sowie $n_i^c = 3,676 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und $T^c = 13 \text{ eV}$. Es wurde mit effektiven Ladungen von $Z^u = 2,105$ und $Z^c = 2,21$ gerechnet. Die Methoden wiesen eine gute Übereinstimmung für den Bereich des Maximums auf. Bei kleinen k und insbesondere bei $k = 0$ zeigt HNC hingegen deutliche Abweichungen. Der Strukturfaktor wurde dort stark unterschätzt, während CHNC eine sehr gute Übereinstimmung mit den über die isotherme Kompressibilität berechneten DFT-MD-Werten bei $k = 0$ liefern kann.

Weitere Untersuchungen an Lithium und Aluminium wurden in Temperaturbereichen und bei Dichten durchgeführt, die die zuvor beschriebende Schwäche der thermodynamischen Konsistenz auch bei CHNC sichtbar machen. Für Aluminium wurden Rechnungen durchgeführt die bei Temperaturen von $T = 3,5 \text{ eV}$ und $T = 10 \text{ eV}$ und Dichten von $n_i = 1,18 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $n_i = 1,81 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ einen Vergleich mit DFT-MD von Rüter und Redmer [105] und HNC bieten sollten. Dabei kamen auch Brückenfunktionen zum Einsatz, womit die Unterschiede zwischen CHNC und DFT-MD bei den Ergebnissen des ionischen Strukturfaktors $S_{ii}(k)$ jedoch nicht behoben werden konnten. Das Maximum und der Wert bei $k = 0$ wurden durch CHNC und HNC bei $T = 3,5 \text{ eV}$ unterschätzt, was sich durch die Anwendung der Brückenfunktion noch verschärft hat. Für die höhere Temperatur von $T = 10 \text{ eV}$ galt das gleiche, wobei CHNC die Kompressibilität nun leicht überschätzt. Somit stimmten die Methoden bei der wesentlichen qualitativen Strukturinformation überein, im Detail liegen aber Differenzen vor.

Für Lithium ergibt sich das gleiche Bild. Es wurde unter Bezug auf ein Experiment von Saiz et al. [106] bei einer Dichte von $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ und einer Temperatur von $T = 4,5 \text{ eV}$ untersucht. Ein Vergleich mit DFT-MD-Ergebnissen von Witte et al. zeigt erneut, dass die grundlegende Struktur durch CHNC reproduziert werden kann, der Verlauf bei kleinen k jedoch niedriger ausfällt. Über alle Rechnungen hinweg lässt sich der Trend ausmachen, dass CHNC dazu neigt, die Systeme als weniger ideal zu beschreiben.

Rechnungen für Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff haben in dieser Arbeit die Möglichkeit aufgezeigt, Systeme mit einer größeren Zahl an Ionisationsstufen in Mehrkomponentenrechnungen mit CHNC aufzuschlüsseln. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, detailliert die Beiträge der einzelnen Ionensorten zu den Struktureigenschaften des Systems zu untersuchen. Es wurden für beide Systeme Rechnungen mit

bis zu vierfach ionisiertem Kohlenstoff vorgestellt und die aussagekräftigsten Strukturfaktoren dargestellt. Durch den Vergleich unterschiedlicher Dichten und Temperaturen konnte zudem ein Effekt erläutert werden, der im Bereich kleiner k für bestimmte Strukturfaktoren ein Minimum entstehen lässt. Es wurde ferner ein Erklärungsversuch auf Basis der Abschirmwolken um die Ionen erbracht.

In einem gesonderten Abschnitt wurde noch auf die Fähigkeit des im Rahmen dieser Arbeit genutzten Programms eingegangen, auch Systeme im Nichtgleichgewicht behandeln zu können. Nichtequilibrierte Systeme liegen beispielsweise bei laserinduziertem Aufheizen von Plasmen vor, bei denen auf kurzen Zeitskalen der Großteil der Energie im Elektronensystem der Probe deponiert wird. Das Programm bietet somit die Möglichkeit, Strukturen derartiger Plasmazustände zu berechnen. Dies wurde beispielhaft für Wasserstoff dargestellt, wobei insbesondere noch darauf eingegangen wurde, dass die für diese Arbeit genutzte Definition einer Wechselwirkungstemperatur T_{ei} die einzige ist, die auf unmodifizierte OZR angewendet werden kann. Das Anwenden des geometrischen Mittels $T_{ei} = \sqrt{T_e T_i}$ führt zu einer Aufspaltung der Strukturfaktoren der Partialsysteme nach ihrer Temperatur. Geringfügige Abweichungen der Wechselwirkungstemperatur führen zu einem unstetigen Abfall aller Strukturfaktoren auf $S(0) = 0$. Durch einen Vergleich mit einer massegewichteten Definition von Seufferling et al. [109] wurde der Umstand im Detail erläutert.

Eine weitere Schwäche von CHNC musste für die Berechnung von Hugoniotkurven festgestellt werden. Sie leitet sich unmittelbar aus den zuvor besprochenen Abweichungen der Strukturdetails ab. Untersucht wurde die Möglichkeit, auf Basis der von CHNC berechneten Strukturfaktoren $S(k)$ oder Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ die thermodynamischen Größen der inneren Energie U und des Drucks p über einen sehr breiten Dichte- und Temperaturbereich zur Verfügung zu stellen. Innerhalb dieses umfangreichen Datensatzes sollten Lösungen für die Hugoniotgleichung zu bestimmten Ausgangsparametern gesucht werden. Für Stoßexperimente stellen solche Kurven den Verlauf aller möglichen Endpunkte dar, zu denen sich das komprimierte System entwickeln kann. Der Ansatz wurde für Kohlenwasserstoff getestet, um einen Beitrag für die Auswertung zahlreicher Experimente mit Polystyrol zu liefern. Die Lösungen, die der CHNC-Datensatz ermöglicht, führten letztendlich zu Kurven, die weit ab der experimentellen Verläufe und anderer theoretischer Methoden wie DFT-MD liegen. CHNC lässt das System bei im Vergleich wesentlich geringeren Dichten sehr hohe Drücke bis in den Bereich $p > 100$ Mbar annehmen.

Als Ursache für dieses Verhalten konnte der Strukturfaktor ermittelt werden. Die bereits für Wasserstoff beschriebenen Abweichungen bei kleinen k und bei der Ausprägung auftretender Maxima führen über die Intergration letztendlich zu sich von anderen Methoden deutlich unterscheidenden Drücken und inneren Energien, insbesondere bei niedrigen Temperaturen und hohen Dichten. Dabei ist die Stabilität der Verläufe der Strukturfaktoren so hoch, dass Möglichkeiten zur Verbesserung der Be-

handlung von Korrelationen in stark gekoppelten Systemen keinen entscheidenden Einfluss nehmen. So konnte das Ergebnis mit allen getesteten Brückenfunktionen $B(r)$ nicht verbessert werden. Auch alternative Berechnungsmethoden der Temperaturmodifikation von CHNC auf Basis der Ideen von Liu und Wu [85] führen zu keiner hinreichenden Anpassung der Strukturfaktoren. Ein weiterer umfangreicher Test wurde zusätzlich mit Aluminium durchgeführt, wobei die Ergebnisse noch gravierend unphysikalischer ausfielen. Letztendlich muss konstatiert werden, dass CHNC qualitativ sehr gute Strukturergebnisse in kritischen Parameterbereichen starker Kopplung und hoher Entartung liefern kann. Die exakten Verläufe der binären Korrelationsfunktionen und damit auch der Paarverteilungsfunktionen und statischen Strukturfaktoren weisen aus thermodynamischer Sicht jedoch Mängel auf. Bei kleinen Temperaturen und sehr hohen Dichten fällt die Qualität der Ergebnisse für thermodynamische Potentiale ab.

Zukünftige Untersuchungen an CHNC und HNC werden sich darauf konzentrieren müssen, die beschriebenen Mängel durch eine konsistente Behandlung der Kopplungs- und Quanteneffekte über einen breiten Parameterbereich hinweg zu beheben. Eine große Rolle muss dabei die Suche nach einer vernünftigen Beschreibung nicht vollständig ionisierter Systeme spielen. CHNC wurde unter der Annahme entwickelt, dass ein System beschrieben werden soll, in dem keine gebundenen Elektronen vorliegen. Die entsprechenden Referenzrechnungen und Modifikationen der Elektronentemperatur wurden darauf aufbauend gewählt. Diese Arbeit stellt die erste umfangreiche Untersuchung dar, inwieweit sich der Ansatz auch für Systeme eignet, in denen Elektronen frei und gebunden vorliegen.

A. Anhang

A.1. Hugoniot-Rechnungen

In Kapitel 3 geht es um Experimente an Materie unter extremen Bedingungen. So werden Möglichkeiten vorgestellt, Proben in Zustände extremer Drücke zu treiben und zum Beispiel durch Streuexperimente Struktureigenschaften zu ermitteln. In diesem Abschnitt soll auf die Theorie zur Beschreibung von Stoßwellenexperimenten eingegangen werden. Aus ihr ergeben sich Möglichkeiten, mit Hilfe der verhältnismäßig eingeschränkten direkten Messungen, welche an einer komprimierten Probe möglich sind, Aussagen auf grundlegende thermodynamische Eigenschaften zu treffen. Bei einem Stoßwellenexperiment werden in der Probe Kompressionswellen ausgelöst, die mit einer Geschwindigkeit $v_S \gg c_S$ durch das Material propagieren. Hierbei ist c_S die Schallgeschwindigkeit in dem entsprechenden Medium. Der eingehende schockartige Stoß auf die Probe kann dabei verschiedenartig erzeugt werden. Zum einen gibt es klassische Kompressionsverfahren wie der ballistische Beschuss durch eine Gaskanone oder chemische Explosionen. Weitere Methoden sind neben der Drahtexplosion, bei der in Millisekunden mehrere Kiloampere durch einen Draht geschickt werden, die sogenannte Z-Pinch oder Hochleistungslaser. Letztere werden in dem Kapitel zu den experimentellen Grundlagen noch einmal genauer beschrieben.

An derartigen Anlagen lassen sich Kompressionsdrücke bis in den Gigabarbereich erreichen, wobei sich der Großteil der Experimente eher bei einigen Megabar abspielt. In diesem Bereich lässt sich die Strukturdiagnostik noch sicherer beherrschen, und für die Vorhersage des zu erwartenden Verhaltens der Probe nach der Kompression liegen fundierte Theorien vor. Eine direkte Untersuchung der durch die Probe getriebenen Stoßwelle lässt sich über Laser realisieren, die an der sich bewegenden Stoßfront reflektiert werden. Über die Auswertung der Dopplerverschiebung lassen sich Rückschlüsse auf die vorliegenden Geschwindigkeiten ziehen. Als etablierte Verfahren seien das X-Ray-Backlighting oder VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) genannt. Mit Kenntnis der Geschwindigkeiten des komprimierenden Treibers (engl.: Pusher) u_p und der propagierenden Stoßfront u_s lässt sich die Hugoniot-Gleichung aufstellen. Sie beschreibt den Verlauf des Drucks zur Verdichtung der Probe bei einem einzelnen Kompressionsstoß und kann über die Erhaltung von Impuls P , Energie E und Masse m hergeleitet werden.

Seien A die Querschnittsfläche der Probe, ρ_0 die Ausgangsdichte und ρ_1 die komprimierte Dichte zu einem beliebigen Zeitpunkt t nach dem initialen Auslösen der Stoßwelle. Es gilt, dass die Masse m in der Stoßfront der Masse entsprechen muss, die sich vor dem Stoß in dem Bereich der Stoßfront und dem durch den Treiber verdrängten Volumen befunden hat, was sich über

$$\rho_0 u_s t A = \rho_1 (u_s - u_p) t A \quad (\text{A.1.1})$$

ausdrücken lässt. Unter Berücksichtigung des Kompressionsfaktors $\eta = \rho_1/\rho_0 = V_0/V_1$ lässt sich daraus die Form

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{V_1}{V_0} = 1 - \frac{u_p}{u_s} \quad (\text{A.1.2})$$

bilden. Die Herleitung der Impulserhaltung ergibt sich über die Betrachtung des auf die Stoßwelle übertragenen Impuls durch den Treiber. Über geometrische Betrachtungen lässt sich die Impulsformel als Produkt von Masse m und Geschwindigkeit u für die Stoßwelle zunächst als

$$\rho_0 U_s t A u_p = \Delta p = p(t) - p(0) = F t = (P_1 - P_0) A t \quad (\text{A.1.3})$$

schreiben. Es lässt sich hieraus die für die Hugoniot-Gleichungen gängige Formulierung

$$P_1 - P_0 = \rho_0 u_p u_s \quad (\text{A.1.4})$$

ableiten. Bei der Erhaltung der Energie müssen zwei Beiträge beachtet werden. Zum einen ist die propagierende Stoßwelle Träger innerer Energie, und zum anderen wurde das sich mit ihr bewegende Material komprimiert, was somit über die geleistete Volumenarbeit die innere Energie des Systems erhöht. Über den Impuls des Treibers p_1 lässt sich die Erhaltung als

$$\rho_0 u_s t A \left(\frac{u_p^2}{2} + \epsilon_1 - \epsilon_0 \right) = P_1 u_p t A \quad (\text{A.1.5})$$

formulieren, wobei die spezifische innere Energie $\epsilon = U/m$ genutzt wurde.

Aus den gewonnenen Erhaltungsformeln lässt sich durch Umformen die bekannte Hugoniotgleichung [54]

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = \frac{1}{2} (p_0 + p_1) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{A.1.6})$$

ableiten, mit der sich das Verhalten komprimierter Systeme nach einfachem Stoß im Sinne der zu erwartenden Druck- und Dichteentwicklung näherungsweise vor-

hersagen lässt. Zu bekannten Ausgangspunkten ρ_0 und ϵ_0 muss sich das Material der Probe bei Stoßwellenexperimenten mit einem einzelnen Stoß entlang der durch (A.1.6) bestimmten Kurve entwickeln. Daraus ergeben sich neben Drücken im Megabarbereich auch relativ hohe Temperatur bis $T \leq 10^6$ K, so dass offenbar ein hoher Anteil der durch den Stoß ins System gebrachten Energie thermisch deponiert wird. Über multiple Stöße lassen sich hingeben noch höhere Drücke bei geringerer Temperaturentwicklung erreichen. Bei entsprechender Wahl der Stoßparameter lassen sich Systeme dann näherungsweise entlang einer Isentropen entwickeln.

Über die Wärmekapazitäten C_P und C_V lassen sich für das ideale System Aussagen zur maximal möglichen Kompression treffen. So kann mit $\gamma = C_P/C_V$ für den Fall großer Druckunterschiede $P_1 \gg P_0$ der Grenzwert

$$\lim_{P_1 \gg P_0} \eta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \quad (\text{A.1.7})$$

bestimmt werden, so dass sich für einatomige System mit $\gamma = 5/3$ eine maximale Kompression von $\eta = 4$ einstellen wird. In Molekülsystemen kann der Wert auf $\eta = 8$ steigen. Am Beispiel von Wasserstoff kann gezeigt werden, dass bei Molekülsystemen die einsetzende Druckdissoziation den Kurvenverlauf bei hohen Drücken in die atomare Hugoniotkurve überführen wird. Die für die Ableitung einer Hugoniotkurve

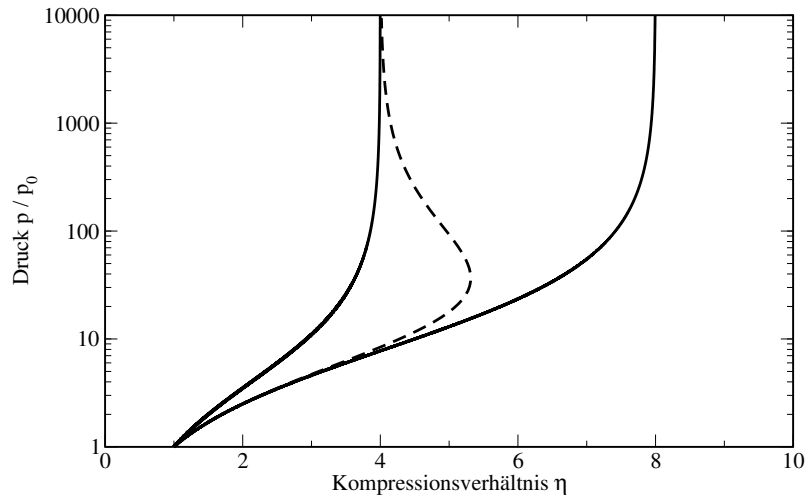


Abbildung A.1.: Hugoniotkurven für atomare und molekulare Systeme, die ein theoretisches Kompressionsmaximum von $\eta_a = 4$ bzw. $\eta_m = 8$ annehmen. Auf Grund einsetzender Druckdissoziation verläuft die tatsächliche Kurve für molekulare Systeme zunächst wie erwartet, wendet jedoch und geht bei hinreichend umfangreichen Aufbrechen der Moleküle wieder in den atomaren Verlauf über.

nötigen Schlüsselgrößen, innere Energie U und Druck p , lassen sich über die Paar-

verteilungsfunktion $g(r)$ ermitteln, so dass mit einem hinreichend umfangreichen Datensatz über einen breiten Parameterbereich aus Dichte ϱ und Temperatur T für ein beliebiges Material die Hugoniotkurve in Abhängigkeit von den Startbedingungen bestimmt werden kann. In Abschnitt 2.12 wird die Herleitung des nötigen Formalismus im Detail erläutert.

A.2. Behandlung der Datenmengen

Durch die Möglichkeit, beliebig viele Partialsysteme in die Rechnung einfließen zu lassen, sollen die korrelativen Beiträge in Systemen mit beispielsweise vielen Ionisationsstufen eines Elements präziser berechnet werden können. Auf der anderen Seite muss die Konvergenz des iterativen Lösungsschemas gesichert werden. In den angestrebten Rechnungen hängt sie unter anderem explizit vom Radius r ab, bis zu dem die Korrelationsfunktionen berechnet werden. Wählt man das Maximum zu klein, so werden mitunter Strukturdetails auf langen Abständen vernachlässigt und die Endergebnisse entsprechen nicht den Werten, die sich einstellen würden, wenn alle relevanten Merkmale der Korrelationen über r hinreichend genau mitgenommen werden. Bei sehr großen Abständen werden auftretende Details allerdings so schwach sein, dass sie vernachlässigt werden können. Bei der Wahl des Maximalradius ergibt sich auf Grund der genutzten FFT-Technik die Einschränkung, dass die Stützstellenanzahl, also die Punkte entlang r , für die Werte in den Rechnungen behandelt werden, nur in Potenzen von 2 gewählt werden kann. Funktionen können numerisch nicht infinitesimal fein aufgelöst werden. Entsprechend werden die Funktionen entlang des konvergenztechnisch benötigten Radius in möglichst kleinen Schrittweiten diskret aufgelöst, woraus sich die Anzahl der Stützstellen ergibt. Dynamische Schrittweiten sind auf Grund der FFT nicht möglich, so dass in Verbindung mit der benötigten Zweierpotenz und der gewünschten Auflösung der Korrelationsfunktionen Stützstellenzahlen in der Größenordnung von 2^{14} bis 2^{17} benötigt werden. Zusammen mit der Komponentenzahl, die quadratisch als Faktor die Datenmenge erhöht, ergeben sich rasch enorme Datenmenge, auf die schnell, dynamisch und häufig zugegriffen werden muss. Beispielhaft sei hier ein System aus Kohlenstoff mit vier berücksichtigten Ionisationsstufen erläutert. Es liegen mit den Elektronen also $C = 5$ Komponenten vor, $e, C^+ \dots C^{4+}$, so dass mit $n_{st} = 8192$ Stützstellen eine Rohdatenmenge M von

$$M = C \cdot C \cdot n_{st} \cdot 64 \text{ bit} = 5 \cdot 5 \cdot 8192 \cdot 64 \text{ bit} = 13107200 \text{ bit} = 1,56 \text{ MB} \quad (\text{A.2.1})$$

anfällt, wenn die Elemente in doppelter Präzision behandelt werden. In einem Zeitalter, in dem Desktop-PCs Arbeitsspeicher in der Größenordnung von Gigabyte (GB) haben, klingt 1,56 Megabyte (MB, präziser MiB für binäre Daten) vernachlässigbar klein. Es gilt allerdings zu bedenken, dass die Anzahl der Operationen und Zugriffe während des Iterationsprozesses in die Größenordnung bis 10^6 gehen und ausserdem große Mengen an Zwischenergebnissen und Teilrechnungen vorliegen. Da die Rechnungen hauptsächlich auf einem normalen PC und nicht auf Großrechnern stattfinden sollen, muss ein effizientes Datenmanagement gewählt werden. Wird dies vernachlässigt, spielt es mitunter keine Rolle, ob auf einem PC oder einem Großrechner gearbeitet wird, da beim Lesen und Schreiben der Daten ein Flaschenhals entstehen kann, der die Vorteile von Hochleistungsrechnern relativiert. Durch den

raschen Wechsel von Matrizenrechnungen über alle Komponenten an einer Stützstelle und direkten Rechnungen über alle Stützstellen an einer Komponente soll das Lesen und Schreiben der einzelnen Datenelemente mehrdimensional unabhängig und gleich aufwendig sein. Erreicht wird dies mit einem dreidimensionalen Datenvektor, der über den Radius und quadratisch über die Komponentenzahl indiziert wird. Anschaulich kann man sich das als Datenwürfel vorstellen, über dessen x - und y -Achse die Komponenten laufen und über die z -Achse der Radius.

Die Speicherzugriffe werden bei vektorieller Datenbehandlung so durchgeführt, dass ein direkter Zugriff auf jedes einzelne Element möglich ist, wobei unabhängig vom gewählten Element der Aufwand stets gleich bleibt. Es wird zu der Speicherstelle gesprungen, an welcher der gewünschte Wert geschrieben wurde. Ein sequentielles Durchlaufen der Datenkette findet nicht statt und wäre auch unpraktikabel.

A.3. Numerische Probleme

CHNC ist eine verhältnismäßig robuste Methode zur Berechnung grundlegender Strukturdetails von warmer, dichter Materie, die gegenüber herkömmlichen HNC-Rechnungen auch bei Multikomponentenrechnungen einen deutlich breiteren Parameterbereich aufspannt, in dem stabile Rechnungen möglich sind. Beispielfhaft seien Temperaturen im Bereich von $T = 0,1 \text{ eV}$ bis $T > 100 \text{ eV}$ und Elektronendichten von $n_e = 10^{20}$ bis $n_e = 10^{25}$ genannt. Dennoch kann es passieren, dass während der Iteration bei Rechnungen mit zwei oder mehr Komponenten Artefakte in den Funktionen auftreten, die sich auf Grund der Korrelationen zwischen den Komponenten schnell auf die gesamte Rechnung auswirken und diese zum Abbruch bringen können. Bei Rechnungen mit einer Komponente kann dies nicht passieren. Auf Grund der fehlenden Matrixinversion resultieren ähnliche numerische Singularitäten hier in der Regel darin, dass zwar ein Ergebnis berechnet werden kann, dieses aber hochgradig unphysikalisch, meist extrem oszillierend ist. Die Region der Instabilität kann dabei qualitativ abgeschätzt werden. Bei niedrigen Temperaturen $T \leq 1 \text{ eV}$ und hohen Dichten $n_e > 10^{23}$ steigt die Wahrscheinlichkeit rasch an, dass die Iteration abbricht. Die Systematik ist dabei allerdings nicht strikt. Es kann vorkommen, dass bei fester Temperatur T die Dichte hochgefahren wird und dabei Bereiche überschritten werden, in denen die Rechnung nicht sauber durchläuft, während sie bei weiter steigender Dichte wieder stabil wird. Gleiches gilt bei fester Dichte und sinkender Temperatur. Die genauen Ursachen, welche zum Abbruch der Iteration führen, wurden daher im Detail untersucht.

Zunächst kann über die Ausgabe der Methode zum Abfangen von Fehlern, die während des Programmdurchlaufs auftreten, die Matrixinversion als Quelle der Instabilität ausgemacht werden. Es treten Singularitäten auf. Zur näheren Bestimmung der Ursache wurden die Zwischenergebnisse jedes Rechenschritts analysiert, der im Vorlauf des Abbruchs durchlaufen wird. Vorab kann zusammengefasst werden, dass sich der Fehler über lediglich zwei Iterationsschritte aufschauelt. Bei der Berechnung der Nodalanteile am Ende eines Iterationsschritts kann es passieren, dass dieser für bestimmte Radien r bei einer Komponentenkombination ij einen größeren Wert annimmt, als das Potential an dieser Stelle aufweist. Die Berechnung der Korrelationsfunktionen erfolgt nun aber über einen Term der Paarverteilungsfunktion nach

$$g_{ij}(r) = e^{N_{ij}^S(r) - \beta V_{ij}^S(r)} , \quad (\text{A.3.1})$$

womit sich die Exponentialfunktion auch schon bei kleinen Differenzen von $N_{ij}(r)$ und $\beta V_{ij}(r)$ zu einem stark ausgeprägten Extremum aufschwingt. Bei der anschließenden Fouriertransformation übersetzt sich dieses Maximum in eine Oszillation, die sich wie eine Art Trägerwelle über die zugehörige Funktion legt. Werden nun die Matrizenrechnungen zur Lösung der OZR durchgeführt, überträgt sich die Os-

zillation auf alle anderen Komponentenkombinationen. Ab diesem Zeitpunkt ist die Rechnung nicht mehr zu retten, da sich mit jeder weiteren Ausführung einer Fouriertransformation der Effekt verstärkt.

Es soll dieses Verhalten hier an einem Beispiel dargestellt werden, bei dem ein zweikomponentiges Aluminiumplasma berechnet wird. Dabei wird für eine Temperatur von $T = 1000$ K und eine Teilchendichte von $n_i = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, dass das Aluminium dreifach ionisiert ist. Bei diesen Bedingungen kann eine rasche Instabilität während der Iteration erzwungen werden. Bereits nach vier Iterationsschritten bricht die Rechnung ab. In den Abbildungen A.2 bis A.5 sind die für den Abbruch relevanten Zwischenergebnisse grafisch dargestellt.

Zunächst zeigt sich in A.2, dass der Nodalanteil der Ionen $N_{ii}(r)$ im Ortsraum bereits nach dem Lösen der OZR im ersten Iterationsschritt für bestimmte r Werte annimmt, die über dem Potential $\beta V_{ii}(r)$ an diesen Stellen liegen, $N_{ii}(r) > \beta V_{ii}(r)$. Daraus folgt unmittelbar, dass die Exponentialfunktion innerhalb der Berechnung der Paarverteilungsfunktion $g_{ii}(r)$ bei diesen Abständen einen unnatürlichen, sehr starken Ausschlag ergibt. Dies zeigt sich in Abbildung A.3, wobei das sich abzeichnende Extremum ausserhalb der Grafik einen Wert von $g_{ii}^{max} > 35000$ annimmt. Die Rechnung lässt sich zunächst fortsetzen und ergibt am Ende des Iterationsschritt die direkte Korrelationsfunktion $c(r)^{new}$, mit welcher der nächste Iterationsschritt gestartet wird. Für die Ionenkomponente ergibt sich auf Grund der Dämpfung ein im Vergleich zur Paarverteilungsfunktion abgeschwächter Ausschlag. In der Grafik A.4 lässt sich gut erkennen, dass der Extremwert die natürliche Stetigkeit der Funktion an dieser Stelle unterbricht. In dem Bereich vor $r = 0,5$ schlägt die Korrelationsfunktion entgegen dem betragsmäßig exponentiellen Abklingen aus. Ein derartiges Verhalten übersetzt sich nach der Fouriertransformation in eine starke Oszillation, die in der abschließenden Abbildung A.5 für das Ionensystem erkennbar ist. Von diesem Punkt an schaukelt sich das Problem unabhängig von allen weiteren Rechenschritten mit jeder Fouriertransformation weiter auf und überträgt sich durch die Matrizenrechnungen auf die anderen Komponenten. Es entstehen im Wechsel immer stärkere Extrema und die korrespondierenden Oszillationen. In der Regel erreicht die verursachende Komponentenpaarung Werte jenseits der numerischen Beherrschbarkeit, bevor die anderen Komponenten nachziehen. Die Rechnung bricht dann mit einer vermeintlich singulären Matrix ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten untersucht, die numerische Artefakte als Auslöser eines Iterationsabbruchs zu verhindern oder abzumindern. Schaut man sich die Korrelationsfunktion $c_{ii}(r)$ in Abbildung A.4 an, die als Startnäherung für den nächsten Iterationsschritt dienen soll, so bietet es sich an, die Funktion über das Extremum zu glätten. Dabei wird der unphysikalische Bereich rausgeschnitten und durch einen Fit des ungestörten Funktionsverlaufs ersetzt. Die Erfolgsaussichten dieser Methode sind aus zwei Gründen nicht klar einzuschätzen. Zum einen wird

diese Glättung nicht zwangsläufig die Ursache der Entstehung des Extremwerts beheben. In dem folgenden Iterationsschritt kann das Verhältnis der neu berechneten Nodalterme zu den Potentialen erneut zu positiven Exponenten bei der Berechnung der Paarverteilungsfunktion führen. Zudem muss überlegt werden, dass der Nodalterm einerseits durch die Iteration einen ungünstigen Zwischenwert angenommen oder aber auch echten physikalischen Inhalt haben kann. Ein unnatürlicher Ausschlag, wie Abbildung A.4 ihn für das Ionensystem zeigt, kann ein Hinweis darauf sein, dass die gewählte Parameterkombination aus Temperatur T , Teilchendichte n und Ionisationsgrad Z für dieses Element keine sinnvolle Struktur ergibt.

Bei mehreren Testläufen konnte keine erfolgreiche Stabilisierung der Iteration durch Glättung des Extremums erreicht werden. Die Iteration konvergierte zu keiner Lösung. Stattdessen sprang die Glättungsmethode in jedem Iterationsschritt an um die wiederkehrenden Fehler zu beheben. Eine mutmaßlich effektivere Lösung kann darin bestehen, Iterationsschritte x , die einen großen Nodalanteil $N(r) > \beta V(r)$ ergeben vollständig zu ignorieren und den vorangegangenen Schritt $x - 1$ mit einer angepassten Startnäherung zu wiederholen. Die Modifizierung muss dabei das Ziel haben, dass schon der Schritt $x - 1$ ein Ergebniss liefert, das für den zuvor ignorierten Schritt x keinen zu großen Nodalterm liefert. Dieser Ansatz funktioniert nur unter der Annahme, dass $N(r) > \beta V(r)$ nur ein ungünstiges Zwischenergebnis darstellt, das sich vermeiden lässt. Zusammen mit der Dämpfung und der Hochtemperaturstartnäherung ist damit ein weiteres Mittel gegeben, um in kritischen Parameterbereichen Lösungen zu finden. Eine solche Fehlererkennungsroutine wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht umgesetzt und sei an dieser Stelle nur als weitere Möglichkeiten zur Stabilisierung der Rechnung erwähnt. Sie entspricht im Wesentlichen der Idee, für die gesamte Iteration mittels der Hochtemperaturmethode eine bessere Startnäherung zu finden, greift aber unmittelbar in die Rechnung ein. Gegenüber den beiden anderen Methoden birgt sie jedoch die Gefahr, unphysikalische Ausgangsannahmen zu ignorieren.

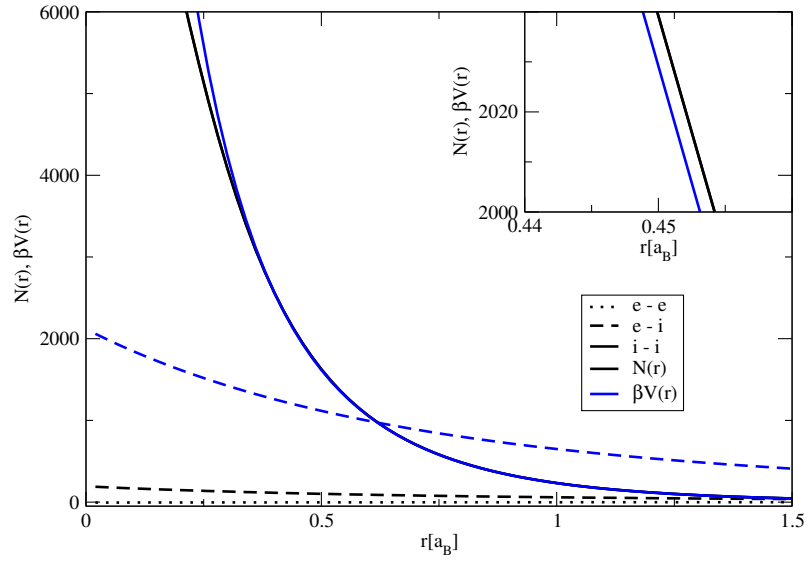


Abbildung A.2.: Dargestellt ist das Zwischenergebnis der Iteration zwei Schritte vor dem Abbruch der Iteration. Die blaue Kurve zeigt das Potential $\beta V(r)$, das für das Ionensubsystem teilweise unterhalb des berechneten Nodalanteils (schwarz) liegt. Die kleine Grafik zeigt einen entsprechenden Detailausschnitt. Die Rechnung wurde für Aluminium bei $T = 1000$ K, $n_i = 5,0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und $Z = 3,0$ durchgeführt.

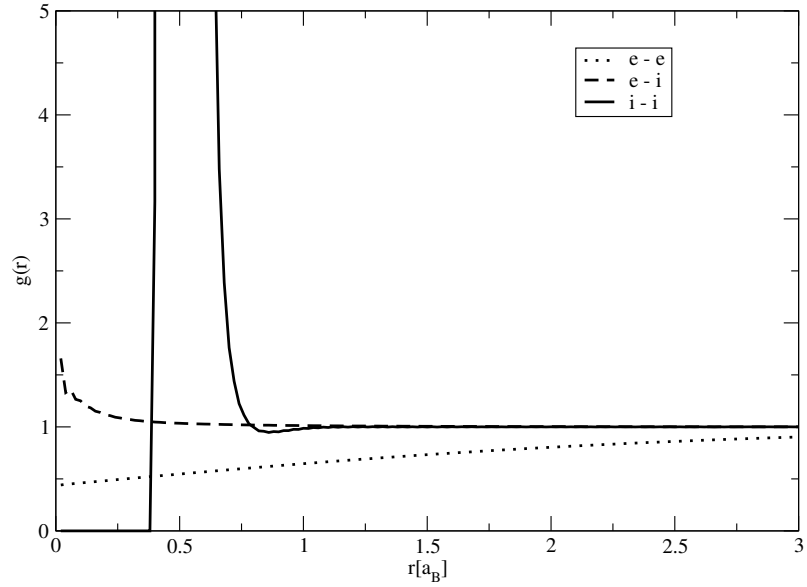


Abbildung A.3.: In dieser Abbildung sind die Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ dargestellt, die aus den in Abbildung A.2 gezeigten Nodalanteilen $N(r)$ und den entsprechenden Potentialen $\beta V(r)$ berechnet werden. Für das Ionensubsystem ergibt sich ein extremes Maximum.

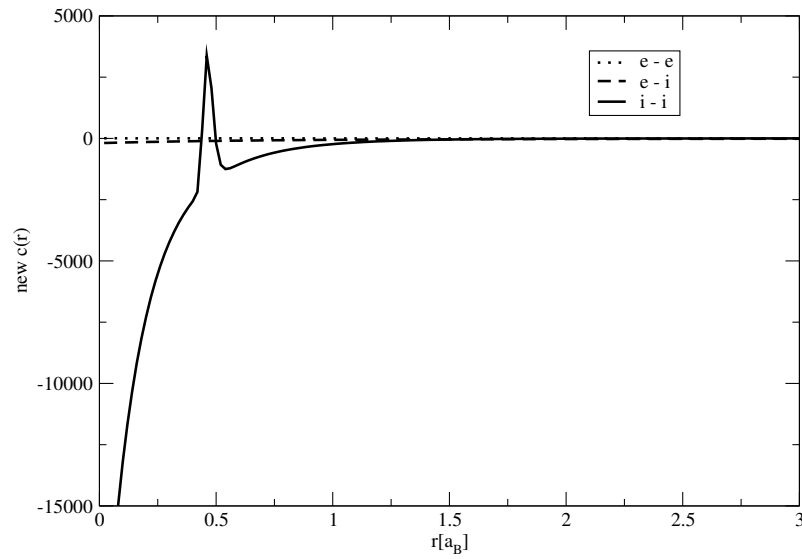


Abbildung A.4.: Aus dem in Abbildung A.3 dargestellten Maximum der Paarverteilungsfunktion $g_{ii}(r)$ ergibt sich am Ende des Iterationsschritts für die direkte Korrelationsfunktion $c_{ii}(r)$ ebenfalls ein unphysikalisches Extremum im gleichen Abstand r . Es fällt durch die Dämpfung etwas schwächer aus. Erkennbar ist das exponentielle Verhalten der Korrelationsfunktion, dass durch den Ausschlag unterbrochen wird.

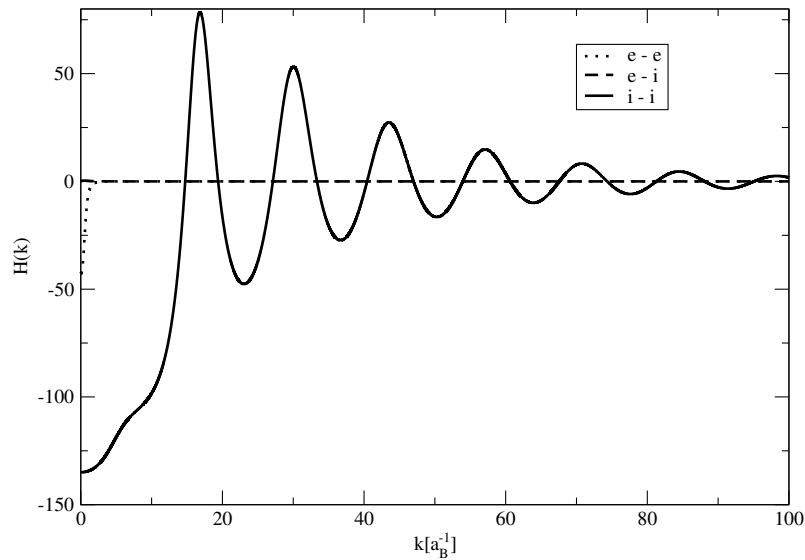


Abbildung A.5.: In dieser Abbildung ist das Zwischenergebnis des folgenden Iterationsschritts dargestellt, nachdem auf die Startnäherung die Fouriertransformation ausgeführt wurde. Das Extremum übersetzt sich als starke Oszillation in den Impulsraum.

Literaturverzeichnis

- [1] *Numerical recipes : the art of scientific computing*. Cambridge Univ. Press, Cambridge [u.a.], 3. ed. edition, 2007.
- [2] J. Amann, W. Berg, V. Blank, F.-J. Decker, Y. Ding, P. Emma, Y. Feng, J. Frisch, D Fritz, J Hastings, et al. Demonstration of self-seeding in a hard-x-ray free-electron laser. *Nature photonics*, 6(10):693–698, 2012.
- [3] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth. Structure of binary liquid mixtures. *Phys. Rev.*, 156:685–692, Apr 1967.
- [4] S. Atzeni and J. Meyer-ter Vehn. *The physics of inertial fusion : beam plasma interaction, hydrodynamics, hot dense matter*. Clarendon Press, Oxford [u.a.], 2004.
- [5] A.D. Baczewski, L. Shulenburger, M.P. Desjarlais, S.B. Hansen, and R.J. Magyar. X-ray thomson scattering in warm dense matter without the chihara decomposition. *Physical review letters*, 116(11):115004, 2016.
- [6] T.R. Boehly, D.L. Brown, R.S. Craxton, R.L. Keck, J.P. Knauer, J.H. Kelly, T.J. Kessler, SA Kumpan, SJ Loucks, SA Letzring, et al. Initial performance results of the omega laser system. *Optics communications*, 133(1):495–506, 1997.
- [7] Th. Bornath. private communication.
- [8] R. Bredow, T. Bornath, W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Hypernetted chain calculations for multi-component and nonequilibrium plasmas. *Contrib. Plasma Phys.*, 53 No. 4-5:276–284, 2013.
- [9] R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, M.W.C. Dharma-wardana, and R. Redmer. Classical-map hypernetted chain calculations for dense plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 55(2-3):222–229, 2015.
- [10] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Deutsch, Frankfurt am Main, 2008.
- [11] C.R.D. Brown, D.O. Gericke, M. Cammarata, B.I. Cho, T. Döppner, K. Engelhorn, E Förster, C Fortmann, D Fritz, E Galtier, et al. Evidence for a glassy state in strongly driven carbon. *Scientific reports*, 4, 2014.

Literaturverzeichnis

- [12] J. Chihara. Difference in X-ray scattering between metallic and non-metallic liquids due to conduction electrons. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 17:295, 1987.
- [13] J. Chihara. Interaction of photons with plasmas and liquid metals - photoabsorption and scattering. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:231, 2000.
- [14] J. Chihara. Derivation of quantal hyper-netted chain equation from the kohnsham theory. *Progress of Theoretical Physics*, 59(1):76–86, 1978.
- [15] J. Chihara. Radial distribution functions and bound electronic energy levels in hydrogen plasmas. *Progress of Theoretical Physics*, 60(6):1640–1652, 1978.
- [16] J. Chihara. The direct correlation function of inhomogeneous quantum liquids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(10):1633, 1984.
- [17] W. D., M.S. Murillo, and L. Thode. Empirical bridge function for strongly coupled yukawa systems. *Physical Review E*, 61(2):2129, 2000.
- [18] P. Debye and E. Hueckel. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physik. Z.*, 24:185, 1923.
- [19] C. Deutsch, M.M Gombert, and H. Minoo. Classical modelization of symmetry effects in the dense high-temperature electron gas. *Phys. Lett.*, 66 A:381, 1978.
- [20] C. Deutsch, M.M Gombert, and H. Minoo. *Phys. Lett.*, 72 A:481, 1979.
- [21] C. Deutsch, Y. Furutani, and M.-M. Gombert. Nodal expansions for strongly coupled classical plasmas. *Physics Reports*, 69(2):85–193, 1981.
- [22] M.W.C. Dharma-wardana. private communication.
- [23] M.W.C. Dharma-wardana and F. Perrot. Simple classical mapping of the spin-polarized quantum electron gas: Distribution functions and local-field corrections. *Phys. Rev. Lett.*, 84 No. 5:959–961, 2000.
- [24] M.W.C. Dharma-Wardana. Static and dynamic conductivity of warm dense matter within a density-functional approach: Application to aluminum and gold. *Physical Review E*, 73(3):036401, 2006.
- [25] T. R. Dittrich, S. W. Haan, M. M. Marinak, S. M. Pollaine, D. E. Hinkel, D. H. Munro, C. P. Verdon, G. L. Strobel, R. McEachern, R. C. Cook, C. C. Roberts, D. C. Wilson, P. A. Bradley, L. R. Foreman, and W. S. Varnum. Review of indirect-drive ignition design options for the national ignition facility. *Physics of Plasmas*, 6(5):2164–2170, 1999.

- [26] T. Döppner, D.A. Callahan, O.A. Hurricane, D.E. Hinkel, T. Ma, H.-S. Park, L.F. Berzak Hopkins, DT Casey, P Celliers, EL Dewald, et al. Demonstration of high performance in layered deuterium-tritium capsule implosions in uranium hohlraums at the national ignition facility. *Physical review letters*, 115(5):055001, 2015.
- [27] T. Döppner, A.L. Kritcher, D. Kraus, S.H. Glenzer, B.L. Bachmann, D. Chapman, GW Collins, RW Falcone, J Hawreliak, OL Landen, et al. X-ray thomson scattering as a temperature probe for gbar shock experiments. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 500, page 192019. IOP Publishing, 2014.
- [28] P. Dufour, J. Liebert, G. Fontaine, and N. Behara. White dwarf stars with carbon atmospheres. *Nature*, 450:522–524, 2007.
- [29] L.C. Evans. Partial differential equations and monge-kantorovich mass transfer. *Current developments in mathematics*, pages 65–126, 1997.
- [30] R. Evans. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Adv. Phys.*, 28:143–200, 1979.
- [31] R. Evans and T.J. Sluckin. The long-wavelength behaviour of the structure factor of liquid alkali metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(22):3137, 1981.
- [32] T.E. Faber and J.M. Ziman. *Phil. Mag.*, 11:153–173, 1965.
- [33] H. Falkenhagen and G. Kelbg. Klassische Statistik unter Berücksichtigung des Raumbedarfs der Teilchen. *Annalen der Physik*, 446(1):60–64, 1952.
- [34] E. Fick and H. Schwegler. Quantenstatistische Thermodynamik mit mehreren Temperaturen bei nichtzerlegbarer Beobachtungsebene. *Zeitschrift für Physik*, 200(2):165–185, 1967.
- [35] L.B. Fletcher, H.J. Lee, T. Döppner, E. Galtier, B. Nagler, P. Heimann, C. Fortmann, S LePape, T Ma, M Millot, et al. Ultrabright x-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics. *Nature Photonics*, 9(4):274–279, 2015.
- [36] Z.J. Fu, Q.F. Chen, and X.R. Chen. Electrical conductivity of noble gas plasmas in the warm dense matter regime. *Contributions to Plasma Physics*, 52(4):251–260, 2012.
- [37] R. H. Garvey and A. E. S. Green. Analytic atomic form factors for atoms and ions with z less than 54. *Phys. Rev. A*, 13:931–935, Mar 1976.

Literaturverzeichnis

- [38] G. Geloni, V. Kocharyan, and E. Saldin. A novel self-seeding scheme for hard x-ray fcls. *Journal of Modern Optics*, 58(16):1391–1403, 2011.
- [39] P. Gibbon. *Short pulse laser interactions with matter*. World Scientific Publishing Company, 2004.
- [40] S. H. Glenzer, G. Gregori, R. W. Lee, F. J. Rogers, S. W. Pollaine, and O. L. Landen. Demonstration of spectrally resolved x-ray scattering in dense plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 90:175002, 2003.
- [41] S.H. Glenzer, O.L. Landen, P. Neumayer, R.W. Lee, K. Widmann, S. W. Pollaine, R. J. Wallace, G. Gregori, A. Höll, T. Bornath, R. Thiele, V. Schwarz, W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Observations of plasmons in warm dense matter. *Phys. Rev. Lett.*, 98:065002, 2007.
- [42] S.H. Glenzer and R. Redmer. X-ray thomson scattering in high energy density plasmas. *Rev. Mod. Phys.*, 81:1625–1663, 2009.
- [43] S.H. Glenzer, B.J. MacGowan, P. Michel, N.B. Meezan, L.J. Suter, S.N. Dixit, J.L. Kline, GA Kyrala, DK Bradley, DA Callahan, et al. Symmetric inertial confinement fusion implosions at ultra-high laser energies. *Science*, 327(5970):1228–1231, 2010.
- [44] G. Gregori, S.H. Glenzer, H.-K. Chung, D.H. Froula, R.W. Lee, N.B. Meezan, J.D. Moody, C. Niemann, O.L. Landen, B. Holst, R. Redmer, S.P. Regan, and H. Sawada. Measurement of carbon ionization balance in high-temperature plasma mixtures by temporally resolved X-ray scattering. *JQSRT*, 99:225–237, May 2006.
- [45] G. Gregori, S.H. Glenzer, W. Rozmus, R.W. Lee, and O.L. Landen. Theoretical model of x-ray scattering as a dense matter probe. *Phys. Rev. E*, 67:026412, 2003.
- [46] S. Haan. On target designing for ignition. *Science and Technology Review*, pages 4–11, 1999.
- [47] J.P. Hansen and I.R. McDonald. Microscopic simulation of a hydrogen plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 41:1379–1382, Nov 1978.
- [48] J.P. Hansen and I.R. McDonald. Microscopic simulation of a strongly coupled hydrogen plasma. *Phys. Rev. A*, 23:2041–2059, Apr 1981.
- [49] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Acad. Press, London [u.a.], 2. ed edition, 1986.

Literaturverzeichnis

- [50] J.P. Hansen and I.R. McDonald. Thermal relaxation in a strongly coupled two-temperature plasma. *Physics Letters A*, 97(1–2):42 – 44, 1983.
- [51] A. Höll, Th. Bornath, L. Cao, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S.H. Glenzer, G. Gregori, T. Laarmann, et al. Thomson scattering from near-solid density plasmas using soft x-ray free electron lasers. *High Energy Density Physics*, 3(1):120–130, 2007.
- [52] B. Holst. *Ab-initio-Simulationen für die Zustandsgleichung und Transportgrößen von dichtem Wasserstoff*. PhD thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock, 2010.
- [53] Y. Hou, R. Bredow, J. Yuan, and R. Redmer. Average-atom model combined with the hypernetted chain approximation applied to warm dense matter. *Physical Review E*, 91(3):033114, 2015.
- [54] H. Hugoniot. *On the Propagation of Motion in Bodies and in Perfect Gases in Particular — II*, pages 245–360. Springer New York, New York, NY, 1998.
- [55] O.A. Hurricane, D.A. Callahan, D.T. Casey, P.M. Celliers, C. Cerjan, E.L. Dewald, T.R. Dittrich, T. Döppner, D.E. Hinkel, L.F. Berzak Hopkins, et al. Fuel gain exceeding unity in an inertially confined fusion implosion. *Nature*, 506(7488):343–348, 2014.
- [56] S. Ichimaru. *Plasma Physics - An Introduction to Statistical Physics of Charged Particles*. Addison-Wesley, Redwood City, Calif., 1988.
- [57] H. Iyetomi, S. Ogata, and S. Ichimaru. Bridge functions and improvement on the hypernetted-chain approximation for classical one-component plasmas. *Phys. Rev. A*, 46:1051–1058, Jul 1992.
- [58] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin [u.a.], 2006.
- [59] H. Juranek, N. Nettelmann, S. Kuhlbrodt, V. Schwarz, B. Holst, and R. Redmer. Metal-nonmetal transition in dense plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 45(5-6):432–440, 2005.
- [60] G. Kaniadakis, A. Lavagno, M. Lissia, and P. Quarati. Nonextensive statistical effects in nuclear physics problems. *arXiv preprint nucl-th/9812033*, 1998.
- [61] W.H. Kegel. *Plasmaphysik : Eine Einführung*. Springer, Berlin [u.a.], 1998.
- [62] G. Kelbg. Quantenstatistik der Gase mit Coulomb-Wechselwirkung. *Annalen der Physik*, 467(7-8):354–360, 1963.
- [63] G. Kelbg. Theorie des Quanten-Plasmas. *Ann. Phys.*, 12:219, 1963.

Literaturverzeichnis

- [64] A. Kietzmann, B. Holst, R. Redmer, M.P. Desjarlais, and T.R. Mattsson. Quantum molecular dynamics simulations for the nonmetal-to-metal transition in fluid helium. *Physical review letters*, 98(19):190602, 2007.
- [65] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [66] W.-D. Kraeft. private communication.
- [67] W.-D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke. *Quantum statistics of charged particle systems*. Akademie-Verl., Berlin, 1986. Literaturverz. S. 282 - 295.
- [68] D. Kraus, D.A. Chapman, A.L. Kritcher, R.A. Baggott, B. Bachmann, G.W. Collins, SH Glenzer, JA Hawreliak, DH Kalantar, OL Landen, et al. X-ray scattering measurements on imploding ch spheres at the national ignition facility. *Physical Review E*, 94(1):011202, 2016.
- [69] D. Kraus, A. Otten, A. Frank, V. Bagnoud, A. Blažević, D.O. Gericke, G Gregori, A Ortner, G Schaumann, D Schumacher, et al. X-ray thomson scattering on shocked graphite. *High Energy Density Physics*, 8(1):46–49, 2012.
- [70] D. Kremp, W. Ebeling, H. Krienke, and R. Sändig. Hnc-type approximation for transport processes in electrolytic solutions. *J. Stat. Phys.*, 33:99, 1983.
- [71] D. Kremp, M. Schlanges, and W.-D. Kraeft. *Quantum statistics of nonideal plasmas*. Springer series on atomic, optical, and plasma physics 25. Springer, Berlin [u.a.], 2005.
- [72] H. Krienke. Vorlesung zur Flüssigkeitstheorie, Kap. 7. Universität Regensburg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.
- [73] A.L. Kritcher, P. Neumayer, J. Castor, T. Döppner, R.W. Falcone, O.L. Landen, H.J. Lee, R.W. Lee, E.C. Morse, A. Ng, et al. Ultrafast x-ray thomson scattering of shock-compressed matter. *Science*, 322(5898):69–71, 2008.
- [74] S. Kuhlbrodt. *Transporteigenschaften dichter Plasmen*. PhD thesis, MNF, Universität Rostock, 2003.
- [75] S. Kuhlbrodt, B. Holst, and R. Redmer. Comptra04 - a program package to calculate composition and transport coefficients in dense plasmas. *Contrib. Plasma Phys.*, 45 No. 2:73 – 88, 2005.
- [76] F. Lado. Perturbation correction to the radial distribution function. *Phys. Rev.*, 135:A1013, 1964.

- [77] F. Lado. Generalized bridge functions for the reference hypernetted-chain equation: Calculation of the electric microfield distribution in a plasma. *Physical Review A*, 36(1):313, 1987.
- [78] H.J. Lee, P. Neumayer, J. Castor, T. Döppner, R.W. Falcone, C. Fortmann, B.A. Hammel, A.L. Kritcher, O.L. Landen, R.W. Lee, D.D. Meyerhofer, D.H. Munro, R. Redmer, S.P. Regan, S. Weber, and S.H. Glenzer. X-ray thomson-scattering measurements of density and temperature in shock-compressed beryllium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:115001, Mar 2009.
- [79] I. Leike. *Ionisations-Rekombinations-Kinetik und effektive Wechselwirkung in teilweise ionisierten Plasmen*. PhD thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin, 1992.
- [80] D. Li, H. Liu, S. Zeng, C. Wang, Z. Wu, P. Zhang, and J. Yan. Quantum molecular dynamics study of expanded beryllium: Evolution from warm dense matter to atomic fluid. *Scientific reports*, 4, 2014.
- [81] E. Liberatore. private communication.
- [82] E. Liberatore, C. Pierleoni, and D.M. Ceperley. Liquid-solid transition in fully ionized hydrogen at ultra-high pressures. *J. Chem. Phys.*, 134:184505, 2011.
- [83] J. Lindl. Development of the indirect[U+2010]drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain. *Physics of Plasmas*, 2(11):3933–4024, 1995.
- [84] J.D. Lindl, P. Amendt, R.L. Berger, S.G. Glendinning, S.H. Glenzer, S.W. Haan, R.L. Kauffman, O.L. Landen, and L.J. Suter. The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the national ignition facility. *Physics of Plasmas*, 11(2):339–491, 2004.
- [85] Y. Liu and J. Wu. An improved classical mapping method for homogeneous electron gases at finite temperature. *The Journal of chemical physics*, 141(6):064115, 2014.
- [86] T. Ma, T. Döppner, R.W. Falcone, L. Fletcher, C. Fortmann, D.O. Gericke, O.L. Landen, H.J. Lee, A. Pak, J. Vorberger, et al. X-ray scattering measurements of strong ion-ion correlations in shock-compressed aluminum. *Physical review letters*, 110(6):065001, 2013.
- [87] S. Mazevet, M.P. Desjarlais, L.A. Collins, J.D. Kress, and N.H. Magee. Simulations of the optical properties of warm dense aluminum. *Physical Review E*, 71(1):016409, 2005.

Literaturverzeichnis

- [88] T. Morita. *Prog. Theor. Phys.*, 22:757, 1959.
- [89] E.I. Moses, R.N. Boyd, B.A. Remington, C.J. Keane, and R. Al-Ayat. The national ignition facility: Ushering in a new age for high energy density science. *Physics of Plasmas*, 16(4):041006, 2009.
- [90] E.I. Moses and C.R. Wuest. The national ignition facility: laser performance and first experiments. *Fusion Sci. Technol.*, 47:314–322, 2005.
- [91] K.-C. Ng. Hypernetted chain solutions for the classical one-component plasma up to $\gamma=7000$. *The Journal of Chemical Physics*, 61(7):2680–2689, 1974.
- [92] W. Nolting. *6. Statistische Physik*. Grundkurs Theoretische Physik. Springer, Berlin [u.a.], 2005.
- [93] W. Nolting. *5.1 Grundlagen*. Grundkurs Theoretische Physik. Springer, Berlin [u.a.], 2009.
- [94] J. Odziemcztk and T. Tietz. Note on the atom form factor. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, 6:1491–1493, 1957. 10.1007/BF02785502.
- [95] L.S. Ornstein and F. Zernike. *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)*, 17:793, 1914.
- [96] G. Ortiz and P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Physical Review B*, 50(3):1391, 1994.
- [97] A. Pelka, G. Gregori, D.O. Gericke, J. Vorberger, S.H. Glenzer, M.M. Günther, K. Harres, R. Heathcote, A.L. Kritcher, N.L. Kugland, et al. Ultrafast melting of carbon induced by intense proton beams. *Physical review letters*, 105(26):265701, 2010.
- [98] F. Perrot and M.W.C. Dharma-wardana. Spin-polarized electron liquid at arbitrary temperatures: Exchange-correlation energies, electron-distribution functions, and the static response functions. *Phys. Rev. B*, 62:16536–16548, Dec 2000.
- [99] K.-U. Plagemann. private communication.
- [100] K.-U. Plagemann, P. Sperling, R. Thiele, M.P. Desjarlais, C. Fortmann, T. Döppner, H. J. Lee, S.H. Glenzer, and R. Redmer. Dynamic structure factor in warm dense beryllium. *New Journal of Physics*, 14(5):055020, 2012.
- [101] R. Redmer and G. Röpke. Progress in the theory of dense strongly coupled plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 50(10):970–985, 2010.

Literaturverzeichnis

- [102] B.A. Remington, R.P. Drake, and D.D. Ryutov. Experimental astrophysics with high power lasers and z pinches. *Rev. Mod. Phys.*, 78:755–807, Aug 2006.
- [103] P. Renaudin, C. Blancard, J. Cl  rouin, G. Faussurier, P. Noiret, and V. Recoules. Aluminum equation-of-state data in the warm dense matter regime. *Physical review letters*, 91(7):075002, 2003.
- [104] Y. Rosenfeld and N.W. Ashcroft. Mean-spherical model for soft potentials: The hard core revealed as a perturbation. *Physical Review A*, 20(5):2162, 1979.
- [105] H.R. R  ter and R. Redmer. *Ab Initio* simulations for the ion-ion structure factor of warm dense aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 112:145007, Apr 2014.
- [106] E.G. Saiz, G. Gregori, D.O. Gericke, J.Vorberger, B. Barbrel, R.J. Clarke, R.R. Freeman, S.H. Glenzer, F.Y. Khattak, M. Koenig, et al. Probing warm dense lithium by inelastic x-ray scattering. *Nature Physics*, 4(12):940–944, 2008.
- [107] V. Schwarz, B. Holst, T. Bornath, C.Fortmann, W.-D. Kraeft, R. Thiele, R. Redmer, G. Gregori, Hae Ja Lee, T. Döppner, and S. H. Glenzer. Static ion structure factor for dense plasmas: Semi-classical and ab initio calculations. *High Energy Density Physics*, 6(3):305 – 310, 2010.
- [108] V. Schwarz, H. Juranek, and R. Redmer. Noble gases and hydrogen at high pressures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(9):1990–1995, 2005.
- [109] P. Seufferling, J. Vogel, and C. Toepffer. Correlations in a two-temperature plasma. *Phys. Rev. A*, 40:323–329, Jul 1989.
- [110] J. Sheffield, D. Froula, S.H. Glenzer, and N.C. Luhmann Jr. *Plasma scattering of electromagnetic radiation : theory and measurement techniques*. Academic Press/Elsevier, Burlington, MA, 1st ed., 2nd ed edition, 2011.
- [111] F.B. Silsbee. Systems of electrical units. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 66C, 2:137–183, 1962.
- [112] J.M. Soures, R.L. McCrory, T.R. Boehly, R.S. Craxton, S.D. Jacobs, J.H. Kelly, T.J. Kessler, J.P. Knauer, R.L. Kremens, S.A. Kumpan, et al. Omega upgrade laser for direct-drive target experiments. *Laser and Particle Beams*, 11(02):317–321, 1993.
- [113] A.N. Souza, D.J. Perkins, C.E. Starrett, D. Saumon, and S.B. Hansen. Predictions of x-ray scattering spectra for warm dense matter. *Physical Review E*, 89(2):023108, 2014.

Literaturverzeichnis

- [114] P. Sperling. private communications.
- [115] J.F. Springer, M.A. Pokrant, and F.A. Stevens. Integral equation solutions for the classical electron gas. 58(11):4863–4867, 1973.
- [116] C.E. Starrett and D. Saumon. Electronic and ionic structures of warm and hot dense matter. *Phys. Rev. E*, 87:013104, Jan 2013.
- [117] C. Totsuji, T. Miyake, K. Nakanishi, K. Tsuruta, and H. Totsuji. Numerical simulations of two-dimensional electroon fluid: An application of classical-map hypernetted-chain method. *Mem. Fac. Eng.: Okayama Univ.*, 42:48–52, 2008.
- [118] C. Totsuji, T. Miyake, K. Nakanishi, K. Tsuruta, and H. Totsuji. A classical-map simulation of two-dimensional electron fluid: an extension of classical-map hypernetted-chain theory beyond the hypernetted-chain approximation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:045502, 2009.
- [119] J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer. New method for the calculation of the pair correlation function. *Physica*, 25(7-12):792 – 808, 1959.
- [120] A.J. Visco, R.P. Drake, S.H. Glenzer, T. Döppner, G. Gregori, D.H. Froula, and M.J. Grosskopf. Measurement of radiative shock properties by x-ray thomson scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 108:145001, Apr 2012.
- [121] J. Vorberger, Z. Donko, I.M. Tkachenko, and D.O. Gericke. Dynamic ion structure factor of warm dense matter. *Physical review letters*, 109(22):225001, 2012.
- [122] D. Waasmaier and A. Kirfel. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica Section A*, 51(3):416–431, May 1995.
- [123] T.G. White, J. Vorberger, C.R.D. Brown, B.J.B. Crowley, P. Davis, S.H. Glenzer, J.W.O. Harris, D.C. Hochhaus, S. Le Pape, T. Ma, et al. Observation of inhibited electron-ion coupling in strongly heated graphite. *Scientific reports*, 2, 2012.
- [124] B. Witte, M. Shihab, S. H. Glenzer, and R Redmer. Ab initio simulations of the dynamic ion structure factor of warm dense lithium. to be submitted to *Phys. Rev. B*, 2016.
- [125] K. Wünsch, P. Hilse, M. Schlanges, and D.O. Gericke. Structure of strongly coupled multicomponent plasmas. *Phys. Rev. E*, 77:056404, 2008.

Literaturverzeichnis

- [126] K. Wünsch, J. Vorberger, and D.O. Gericke. Ion structure in warm dense matter: Benchmarking solutions of hypernetted-chain equations by first-principle simulations. *Phys. Rev. E*, 79:010201, 2009.
- [127] U. Zastra, C. Fortmann, R.R. Fäustlin, L.F. Cao, T. Döppner, S. Düsterer, S.H. Glenzer, G. Gregori, T. Laarmann, H.J. Lee, et al. Bremsstrahlung and line spectroscopy of warm dense aluminum plasma heated by xuv free-electron-laser radiation. *Physical Review E*, 78(6):066406, 2008.
- [128] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Dover Publ., Mineola, NY, 2002.
- [129] J. Zheng, Q.F. Chen, Y.J. Gu, and Z.Y. Chen. Hugoniot measurements of double-shocked precompressed dense xenon plasmas. *Physical Review E*, 86(6):066406, 2012.

Lebenslauf

27.04.1984	Geboren in Rostock
08/1990 - 07/1994	Besuch der St.-Georg-Grundschule in Rostock
08/1994 - 07/2003	Besuch des Goethegymnasiums in Rostock
09/2003 - 06/2004	Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz
10/2004 - 09/2007	Physikstudium an der Universität Rostock
10/2007 - 09/2010	Physikstudium an der Freien Universität, Berlin
10/2010 - 09/2011	Diplomarbeit zum Thema "Berechnung der Struktureigenschaften dichter Plasmen mit effektiven Potentialen" an der Universität Rostock
11/2011 - 06/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bundesministerium für Bildung und Forschung, Forschungsschwerpunkt 301-FLASH: Untersuchungen zu kondensierter Materie unter extremen Bedingungen am FLASH
07/2013 - 09/2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der AG Statistische Physik, Institut für Physik, Universität Rostock

Liste der Veröffentlichungen

- R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft und R. Redmer
Hypernetted chain calculations for multi-component and non-equilibrium plasmas
Contr. Plas. Phys., **53**, 276-284 (2013)
9 Seiten
- U. U. Zastra, P. Sperling, M. Harmand, A. Becker, T. Bornath, R. Bredow, S. Dziarzhytski, T. Fennel, L. B. Fletcher, E. Förster, S. Göde, G. Gregori, V. Hilbert, D. Hochhaus, B. Holst, T. Laarmann, H. J. Lee, T. Ma, J. P. Mithen, R. Mitzner, C. D. Murphy, M. Nakatsutsumi, P. Neumayer, A. Przystawik, S. Roling, M. Schulz, B. Siemer, S. Skruszewicz, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, T. Tschentscher, T. White, M. Wöstmann, H. Zacharias, T. Döppner, S. H. Glenzer, und R. Redmer
Resolving Ultrafast Heating of Dense Cryogenic Hydrogen
Phys. Rev. Lett., **112**, 105002 (2014)
5 Seiten
- U. Zastra, P. Sperling, A. Becker, T. Bornath, R. Bredow, T. Döppner, S. Dziarzhytski, T. Fennel, L. B. Fletcher, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, S. Göde, G. Gregori, M. Harmand, V. Hilbert, B. Holst, T. Laarmann, H. J. Lee, T. Ma, J. P. Mithen, R. Mitzner, C. D. Murphy, M. Nakatsutsumi, P. Neumayer, A. Przystawik, S. Roling, M. Schulz, B. Siemer, S. Skruszewicz,

Literaturverzeichnis

- J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, T. Tschentscher, T. White, M. Wöstmann, H. Zacharias, und R. Redmer
Equilibration dynamics and conductivity of warm dense hydrogen
Phys. Rev. E, **90**, 013104 (2014)
10 Seiten
- R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, M.W.C. Dharma-wardana und R. Redmer
Classical-Map Hypernetted Chain Calculations for Dense Plasmas
Contr. Plas. Phys., **55**, 222-229 (2015)
8 Seiten
 - Y. Hou, R. Bredow, J. Yuan und R. Redmer
Average-atom model combined with the hypernetted chain approximation applied to warm dense matter
Phys. Rev. E, **91**, 033114 (2015)
8 Seiten
 - U. Zastrau, P. Sperling, C. Fortmann-Grote, A. Becker, T. Bornath, R. Bredow, T. Döppner, T. Fennel, L. B. Fletcher, E. Förster, S. Göde, G. Gregori, M. Harmand, V. Hilbert, T. Laarmann, H. J. Lee, T. Ma, K. H. Meiwes-Broer, J. P. Mithen, C. D. Murphy, M. Nakatsutsumi, P. Neumayer, A. Przystawik, S. Skruszewicz, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, T. G. White, S. H. Glenzer, R. Redmer und T. Tschentscher
Ultrafast electron kinetics in short pulse laser-driven dense hydrogen
J. Phys. B, **48**, 224004 (2016)
10 Seiten

Liste der Fachvorträge

- R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft und R. Redmer
Calculation of structure properties of dense plasmas with effective potentials
Seminar der Quantentheorie und Vielteilchensysteme, Statistische Physik, Molekulare Quantendynamik, Theoretische Clusterphysik und Nanophotonik
Rostock (2013)
- R. Bredow, P. Sperling, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, A. Becker, R. Redmer
Overview of OL-FLASH pump-probe experiment
FLASH Meeting 2013
Hamburg (2013)
- R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, M.W.C. Dharma-wardana und R. Redmer

Literaturverzeichnis

Classical-map hypernetted chain calculations for dense plasmas

Seminar der Quantentheorie und Vielteilchensysteme, Statistische Physik,
Molekulare Quantendynamik, Theoretische Clusterphysik und Nanophotonik
Rostock (2014)

- R. Bredow, AG Statistische Physik
Classical-map hypernetted chain calculations for dense plasmas
Life, Light and Matter Workshop 2015
Rostock (2015)
- R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, M.W.C. Dharma-wardana und R.
Redmer
Classical-map hypernetted chain calculations for dense plasmas
Warm Dense Matter 2015
Kurashiki, Japan (2015)

Danksagung

Ich möchte meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Außerdem möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Ronald Redmer bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in der Arbeitsgruppe Statistische Physik meine Diplomarbeit sowie meine Dissertation zu schreiben und mir dabei stets mit Rat zur Seite stand. Dank gebührt auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die jederzeit ein offenes Ohr für Fragen hatten und am letzten Feinschliff der Arbeit mitgewirkt haben. Hervorheben möchte ich noch meine Kollegen Mandy, Kai, Philipp und Volker. Es hat Spaß gemacht, die schöne Zeit der Promotion mit euch gemeinsam zu erleben. Das tägliche Kulturprogramm war stets ein Höhepunkt des Tages. Ausserdem ist Eis gesund. Ich möchte natürlich auch meinen Freunden danken, die mein Leben außerhalb der Universität enorm bereichert haben. Der abschließende Dank gilt meiner Frau Franziska und meiner Tochter Fia, die geduldig darauf gewartet haben, dass ich endlich fertig werden. Was lange währt...

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe.

Rostock, den 30. Mai 2017

Richard Bredow